

RECEIVED

JUN 0 6 2003

TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

#19 1

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HO-JIN KWEON

- I, Ho-Jin Kweon, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(2000) in Chemistry from the Sungkyunkwan University and a B.S. (1987) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Dated: 05/16 , 2003

Respectfully submitted,

Ho-Jin Kweon

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Chungcheongnam-do, Korea

TO: 87777785025535254+

사용자: 전사원

발 명 신 고 서

대외비(보존기간:영구)

표본 발명신고서 제출시 반드시 3부 제출祭

작성: 1998年 12月20日 1

1	1. 인명의 명 :	i-이사취시장	아내 만불절				1		
- 1	1. 역명의 명 : ' 2. 위원파세명 1	n) al 심시청	양수 활분실 개박				Ì		
-	2. ki &i at at 8 1	14 Al :: 本 VI:0	開하이 特許(登)	k)을 받을 權利性 i	何川の 海波引に	1다.			
	3. 발생시(현남/			주민능력인상	.1	ሉ -	시생		
}	小社立列 /1		기술)에너지덲	: 640516-10X7/19	선인 성상동	사 21 년	1-2/60		
١	정문: Kweon Hord		9712564	1	4		7//04		
	必 祖元明/年		· 기술)에너지템	610414-1093716	전인 성성동	취 24 명	That		
,	영문: Kim Geun B		9405949	; ;	<u>ا</u> م.	,	KOOO!		
라	(3) 华春亚/		사외	· 600302-1047517	숙명이지대역	1111	Tring		
8	·爾尼: Park Dong	Gon		!	의 이 사				
시기	的 五角玉 图		기술)에너지램	660627-1000617	전인 성성동	사 24 번	(3)		
세	영단: Nob Hyung	•	9535673		۸)		γ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
(H	(S) /	,	•	:					
	영문:								
	발명사 연락처 125 04 17 560 3778								
				[관련 특허번호및	사파티, 참기시	생등 기기	41		
	4. 광면기술 5. 심시경구	당사 명단: 1. Li 이차경 2. LiMn2O4 :	타사의 선맹기술 !지용 양극 활문질의 분말의 표면처리에	【관련 북허변호및 의 표면처리 관련 * 의한 고은 수명 누 원후 건도	부하 청소 성 약성 특이 첫 (시항부	참 <i>소</i> 4시			
		당사 명단: 1. Li 이차경 2. LiMn2O4 :	타사의 선맹기술 !지용 양극 활문질의 분말의 표면처리에	의 표면처리 관련 * 의한 고은 수임 누	부하 청소 성 약성 특이 첫 (시항부	참 <i>소</i> 4시			
[5. 심시정 / 6. 해외돛원	당사 또는 1. Li 이자전 2. LiMn2O4 : I인 위 I인 위 I의 취 사건된 10	타사의 선맹기술 [지용 양국 활물질의 분말의 표면처리에 (]출	의 표면처리 관련 * 의한 고은 수명 누 민후 건도	+ 하 원수 상 약성 등 이 한 (시중 약	라크 4시 거국, 그 런	1. 1 2 3		
(5. 심시청 수 6. 해외중원 1.방병 투서장	당사 또는 1. Li 이자전 2. LiMn204 : 1 1인 전 1 1인 전 1의 전1 시원 TO	타사의 선택기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 []출]국내출위후 검토 [eA 의 도쳤/때 이 22 당산있	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민주 건도 기건행(송위희명	+ 前 到 + 1 日 5 日 5 日 5 日 5 日 5 日 5 日 5 日 5 日 5 日	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	Self Self		
[5. 심시청 수 6. 해외중원 1.방병 투서장	당사 또는 1. 1.i 이자전 2. 1.iMn2O4 : 1인 위 1인 위 1의 취 서울은 To 독거인 기	다시의 선행기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 []출 [작내출위후 검토 [eA 의 23/명 이 22 당산성	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민주 건도 기건행(송위희명 본 건/영화 동합 성명 : 건	+ 하 됩.주 성 약성 () 이 학 (시 () 약성 () 기 () 역성, 1 () 1 () 역성 () 1 () () () () () () () () () () () () ()	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	Self Self		
11 +;	5. 심시정구 6. 해외중원 1. 방병 투서장 7. 세리시 항	당사 또는 1. 1.i 이자전 2. 1.iMn2O4 : 1인 위 1인 위 1의 취 서울은 To 독거인 기	타사의 선택기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 []출]국내출위후 검토 [eA 의 도쳤/때 이 22 당산있	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 기존행(송위의명 본 건설)는 목정 성명 : 근	+하 접.주 성 약성 함이 함 (시한 (지): 이보, 1 () 사이 우두 32 시 . 당시기() 인	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	Self Self		
11	5. 심시정구 6. 해외중원 1. 발명 투서장 7. 세리시 왕 리.세일 번호	당사 또는 1. Li 이자 (2. LiMn204) 1인 위 1인 위 1의 전 1의 전 1의 전 1의 전 1의 전 1의 전 1의 전 1의 전	다시의 선행기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 []출 [작내출위후 검토 [eA 의 23/명 이 22 당산성	의 표면처리 관련 * 의한 고은 수명 수 명후 건도 기진행[출위회명 등 상당 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등 등	+하 접.주 성 약성 함이 함 (시한 (지): 이보, 1 () 사이 우두 32 시 . 당시기() 인	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	Self Self		
川村	5. 심시청구 6. 해외출원 1. 발명투서장 7. 세리시항 8. 세일 별호 10. 달 사 12. 대 리 인	당사 또는 1. 1.i 이자 (2. 1.iMn2O4) 1인 위 1인 위 1의 전 1의 전 목거인 것 1 [학원] (1998/	다시의 선택기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 [기출] 국내출위후 검토 IeA 의 도쳤/때 이 (22 당산성) T [모류 (기제불비 (2/80)	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 기진행[출위회대 등 상황	+ 하 됨.주 성 약성 는 이 을 기 하 보 , 1 가 이 우두 32)	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	w llow		
川行河千州	5. 심시청구 6. 해외출원 1. 발명투서장 7. 사리시 왕 3. 세인 번호 10. 달 사 12. 대 리 인 13. SDO불류고드	당사 또는 1. 1.i 이자 (2. 1.iMn2O4) 1인 위 1인 위 1의 전 1의 전 목거인 것 1 [학원] (1998/	다시의 선택기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 [기출] 국내출위후 검토 IeA 의 도쳤/때 이 (22 당산성) T [모류 (기제불비 (2/80)	의 표면처리 관련 * 의한 고은 수명 수 명후 검토 기진행[출위의명 등 건생 등 성명 : 진 성명 : 인 기 설명보위 용이설 의 신고시설우 1 . 특(시)인도 □ 01열필	+ 하 됨.주 성 약성 는 이 을 기 하 보 , 1 가 이 우두 32)	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	w llow		
11 47	5. 심시청구 6. 해외출원 1. 발명 투서장 7. 세리시 왕 8. 세인 별호 10. 남 당 사 12. 대 리 인 13. SDO불류고드	당사 또는 1. 1.i 이자 (2. 1.iMn2O4) 1인 위 1인 위 1의 전 1의 전 목거인 것 1 [학원] (1998/	다시의 선택기술 [지용 양국 활문질의 분발의 표면처리에 [기출] 국내출위후 검토 IeA 의 도쳤/때 이 (22 당산성) T [모류 (기제불비 (2/80)	의 표면처리 관련 * 의한 고은 수명 수 명후 검토 기진행[출위의명 등 건생 등 성명 : 진 성명 : 인 기 설명보위 용이설 의 신고시설우 1 . 특(시)인도 □ 01열필	+ 하 됨.주 성 약성 는 이 을 기 하 보 , 1 가 이 우두 32)	11/1 11/3, 11/3 11/3, 11/3 11/3, 11/3	w llow		

삼성전판(주)

소유권자 : 기술본부장 정선취 전투 운 영 자 : 지적재신그룹 아문규그용?

. 12-18 10:53 FRI FROM:

03- 4-23;16:29 ;

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V백러수관부시에서 기재함.

	부분에 대해서만 발명지	가 CHECK한 후 제출짲.	제인민호:	· 4, 해무시
		내 기 명 다		-
		선 세품이유층 또는 단기간(6개월)나) 시됨	
į	ו אול ה	향후 3년내 적용 예상		
ì	U) 세 삼 의 H	적용 계획 無		
ı		신규·기본 발명(개념 발명 본학)	
	ios 14 위 성	선 기술보다 개선된 밝당	'	·1
	(2) 부 취 성	틴순 개선발명, 착상 아이디어	•	
귝		선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이	[상 절보 . ●	
41	' ᆝ(3) 선 랭 기 숱	선행시로(특허, 논문, 도면 통) 1개이	상 천부 .	
登	(해외출원시꿜수)	선행자료 첨부 無		
<u>21</u>		· 세졍(물건), 제품+방법, 제공+방법	J+심치 ■	
평기	ا ا سمحه	· 방법, 방법+장치		
-1	(4) 발 영 종 류 !	일반 장치(설비)		
	¦ ◇ 의 건 :			
	;			
	1 :			
	i	히부서 │	십사성구	右 / 無

※국내출원평가결과 C.D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

	Na	외 출	원 띵	71	(국내평기	N A.B건)
예외평가 등급			Α.	В,	C.	D(웨외< 원이 함)
헤외들인 내상가	١	개국]				
원 JL 사 형						

(참고: 해외평기등급은 출원국가 선정과 관련됨)

본 제안건은 상기 평가실과와 같이 줄원을 진행함.

प्र 🦠 🕌

발명부서 삼성전관(주) (서명)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장

(서녕)

03-4-23:16:29

12-18 10:53 FRI FROM:

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

발명 · 고안의 명세서

1. 밥병 • 단안의 병성 (발병의 내용을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전자의 양수 관문절로 사용되고 있는 LiMa2-xAlxON-yFy의 분만에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 되면지리 합으로서 상수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 함.

2.발명·고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 기진 자가 용어하게 실시할 수 있을 성도로 빌병·기안의 목저,구성 작용 및 효과를 심세하게 기재하다. 시면이 부족하면 항목별로 14용지에 주기 기재할 것)

Tir 이차지지는 용국재료로(anoda)로 11-공속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉크(cathade)재료로는 chalcogenide 한학문을 사용하고 있다. Li 감속을 사용한 경우 dentrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현심이 있어서 몸꼭채료로는 (눈굴속 대신 탄소새료로 대체되어 가고 있으며, 양국 채료로는 (iCok), LiMn-O₄, LNIO, LNI, Ch.O., LiMnO 등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. LiMn+O., LiMnO.는의 Mn-계 선택 울혈운 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애혁이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaCy는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 점압 그리고 우숙한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사는에서 상업화님에 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 대포하고 있 다. INIC)는 위에서 언급한 anthode 전략물질 중 기장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 이러운 단점을 안고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 다른 전국본실에 비하여 적으 나 전치 system의 인성성, Mn의 완경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전지에서 가장 유명한 양극 활문질 새로 로 부탁되고 있다. 그러나 spinet Min 게임 단점으로서는 고운에서 Min icin의 전해액에 대한 융출문제로 인취 소 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 [5674645]에서 제시한 교관량, 실수명, 특히 ' 고은 수염독성이 양호한 Bellcom인 LixMo2-yAlyO4-2Fz 분알을 이용하여 고은 수병 특성은 너북 항상시켜 주호 IV 통과 감은 내용진지에 사용될 목적으로 구축-alLoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 구축 alkoxide coated LixMn?-yAly(가-차인 분일을 합성하여 고본 수명 특성을 더욱 항상시켰다)

3.종레기술의 설명

(종래기술의 내용,문제점을 기재하되 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌,공부등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 지국 물죄과 같은 복합남숙산화물들의 항성은 전통적으로 원급신화벌들을 조절하는 고상방법에 의 존해 있다. Matsushita(松下)의 경壁는 2단계 연속소결곱정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 다데와 Ni산화물 과 Co신화물을 변용시켜 [차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚C)에서는 완집한 결정성물질을 합 성하는 공정을 위하였다. 또한 LiMn』), 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO.독과 같은 금속산회물을 위에서 언급한 고상반응에 의하여 활성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 목합금속신화를 저국을 제조하는 방법은 성당히 복잡하고 많은 설비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 많은 단점을 내모하고 있다. 뚜란 기존의 복합금속산회 붑 회성법은 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 병성(morphology)에너 표면 톡 성(표면적, 기공크기)등의 윤리적 성질음 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시인 전 기회회사 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법이 디번화를 쾌하여 조절할 씹었기 있 나군 한 이외같은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화회자 특성 성상에 대한 연구가 집심한 것으로 판단된다.《또한 LiMn,O.를 사용하는 Li-이치선시의 경우의 특별 한 문제성으로 지적되고 있는 것들은 참시간 사용시, 또는 고요상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 인한 항광 및 주장의 감소 문제들 인급현 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMn(A)(의 사용에 의한 내용 이사선 지의 문제는 성당히 준어를 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 전력원으로 사용가능성) 이러한 특성 발 할정시기고사 Li의 영향을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 spinel 구조의 oxygen의 일부를 L으로 시원하 어 고문소변 낚성을 한상시키는 등의 노력을 하고 있다.

소유권자 : 기슭기획텀쐉 김홍진코이사 운 영 자 : 지력재산그룹 이운규그룹장

12-18 10:54 FRI FROM:

TO: 83997785025535254#

PAGE: 05

AH

사용자: 전사원

대의비(보존기간:명구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 식성 인물보호를 인용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시예를 식용한 실제 기재하다. 다른 내양 즉 다른 실시에가 있으면 빠짐없이 기출할 것, 단 제출방법은 공진축준에 따라 급병할 것) (실시에 1)

실경진회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 FE-이차전지 대청선지 분야의 양극 활물질로 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고鉻조건(High (Cirate) 및 장수영의 특성을 향상, 닥히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 LI음과 끝난 방법으로 Li 이치전지용 진곡묶질을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 FivMn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 시용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 명기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Belleure로보던 구입한 LixMn2-yAlyO4-步고의 분암을 Al isopropoxide분말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온도에서 약 30분건 reflux시켜 제조한 5wt%농도의 Al isopropoxide 용액箓 제소하여 사용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분밀의 부패의 행외 무패의 AL isopropoxide 용액을 취가하여 TixMn2 vAlvQ4·オZ의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OTC에서 10시간 건조공기 분위기에서 열지리를 실시하여 표면 결정구소 및 청성을 변합시킨 분명을 제 조하였다. 이렇게 열차리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결성구조를 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KH-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나 금속은 대극으로 사용하여 coin type의 half 교배왕 구성한 후 성은(25℃)과 고은(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)될 평가하였다. A.3V~3.0V사이에서 0.1C+0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C, IC··IC(100회)의 조긴으로 전유량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

화경진화성이 우수하고 비교적 가격이 처럼하여 추후 나 이치전지 대형전지 넓야의 압국 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMnyCx 전국물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고룡소건(High Chrate) 및 장수명의 특성을 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 ji 이차전시용 전국문질을 방법으로 활성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMn2-yAlyO4-xx의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 평기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 LixMn2-yAly()4-#z의 분말을 Al isoptopoxide분말과 ethanol 일 100%정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제출하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry mom 내 또는 실험실 조건에서 분앉의 부띠의 동일 부피의 AI isopropoxide 용액을 첨가하여 TixMn2-yAlyO4-チz의 분말의 표면은 모두 적신(webting) 후 건조시켜 90 아마에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 형성은 변화시킨 분밀을 세 조네였다. 이렇게 열처리한 분일에 대하여 SHM으로 형상을 관칠하였고, XID로 건성구조를 분석하였다. 이 불질을 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매팅 사용, Tape casting하여 전국 극관으로 제조한 후 나 금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half . rell븀 구성한 후 성온(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충빙전 평가를 실시하여 분 발명에서 합성 한 전국 활물질의 턱성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C··0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC↔IC(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 온 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장 4-23:16:29

A11

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(미백에 1)

다음과 권을 방법으로 신기회학적 특성과 물건화학적 특성 변화를 축상하여 실시예약 비교하여 보였다. Belcore의 LixAn2 yAlyO4 제7 분발을 사용하였으며 영제으로 협상될 건설하였고, XdD로 결점구조합 분석하였다. 이 물집을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N 1300의 시용하였으며, NMP 용매를 시용, tape casting하여 전국 국판으로 제조한 후 Li-공속을 대목으로 사용하여 coin call type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고은(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학자 특성을 필가하였다.

5. 발명 • 보안의 요.과

(발명에 의하여 발생한 복유의 호과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실범시 또는 경험치기 있으면 본 발병에서 합성한 분발과 Bellcore분만의 구조적인 차이점을 그런으로 니다내면 도 1과 같이 건된히 나타낼 수 있으며, 이러한 격과는 발병자의 선행독하 결과를 citation하면 충분히 예속 기능한 것으로 판단된다. 축 도 1에서 모든 바와 끝이 Bellcore분말에서의 surface의 취외각에 이러한 Mn - O 구조로 되어 있어 Mn 이 전해백과 contact을 하여 고온에서의 전기화학적 증발전 평기시 Mn 의 전해백에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되나 본 특허에서 합성한 Al - F 분일을 Bellcore의 LixMn2-yAlyOr-xix 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구소를 살떠보면, 분발 최외가을 왜 10mm에서 100mm두께의 Al203 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원된 LiCo02, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특히 환조) 있어 Mn 과 전해액과의 contact를 약을 수 있어 전해액에 대한 Mn의 용출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Mn의 전해액과의 대한 용출 현상으로 인한 수병 설회 특성을 구복할 수 있었다. 고온에서의 추가 총방전 특성은 의 반성도 떨어지는 특성을 나타내면 coin cell 50eyele 후의 수병 목성은 확이와 (50eyele 후의 설명이 곱나면 여전함을 다시 version-up하여 보내겠습)회상되는 것으로 보이 Al-alkoxide등액에 의한 표면처리의 효과는 Mn의 전해액에 대한 응출의 도제심을 취소한 시킬 수 있어서 주로 함부하여 이용한 것으로 기대되는 대형전지에서 그 기대효과는 상당히 될 것으로 기대된.

6.claims

- 1. LixMnQ2, LixMn1-yMyQ2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), LixMn lyMyQ2*zFt(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), lixMnTryMyQ2* 2St(M= AI, Co, Cr, Mg, Fc, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-(기차진지에 사용되는 Mn인變복합금속산화를 또는 chalcogenide화함불과 tixMn2Q4, laixMn2+yMyQ4(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg, La중 작어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyQ4-xtt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyQ4-zSt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyQ4-zSt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3pind구조를 갖는 Mn의 복합금속산화험 또는 chalcogenide 회원들로서 소형 또는 내형 EV용 Li-이차전지용 양극 활물실고 사용되는 모말의 표면처리 한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물실(Xgy)(X는)(Bellcore)(단하의 조실(내로)하였으면 함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 석립한 것은 Al-alkoxide음액
- 4. 금속-alkoxide용액의 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5. 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200で~1000で、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm~100nm
- 7. 표면처리된 급숙신화물에서 급속의 양은 0. %~10% 💛

삼성전관(주)

4/"

소유권자 : 기술기회팀장 김홍전호이사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

PAGE: 07

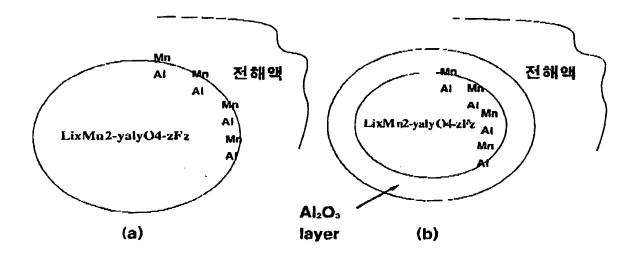
12-18 10:55 FRI FROM:

4-23:16:29

AH

사용자: 전사원

대의비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

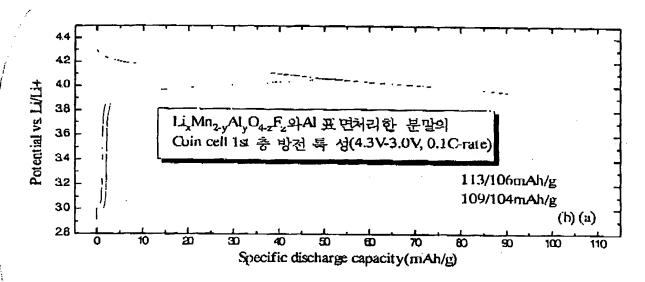


Fig. Relicore LixVn2-yAhyO4-zF4 분별다이 분별의 표면을 Al-alkemide 및 이 이 문법의 표면을 Al-alkemide 및 이 이 이 이 기계에 다 하는데 하는데 보고 cycle 등 방법 목 성 되지 (a) Policore LixXn2-yChyO4-zhz (b)(a) 문법에 Al-alkemide 및 이 대표면 하는 390차리

제 2도 Belicore 분말과 Al-또면처리한 분말의 고온(50°C)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 1사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 1장

MI

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

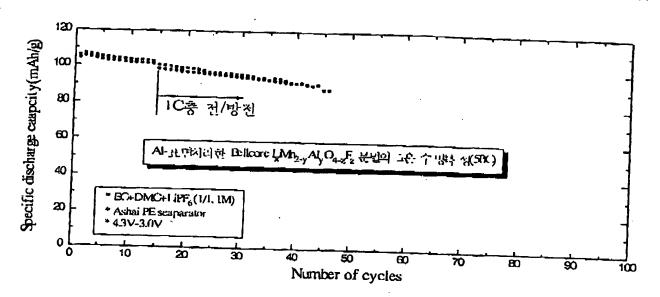


Fig. Belloare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-y}F₂ 분발하이 분말의 표면을 Al-alkurdute용에 으로 시리한 후 3900차! 인치리한 분발의 표(SUC)아시의 cuin cell 수 명 : 심 (a) Nate: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 300C 처리

제 3도 Belicore 분맠과 Al-표면처리한 분맙의 고은(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 쁙성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

 Title of the invention: positive active material for Li-s condary battery Title of the related project: development of Li-secondary battery 							
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address				
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24				
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24				
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry				
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24				
Contact: 0147-560	-3778						

Application of th inv ntion or Utility

1. Title of th invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ with a solution of metal alkoxide, the $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO2, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn* ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zF2 having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2.vAlvO4. _zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

3- 4-23:16:29

11/ 18

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

3- 4-23;16:29

12/ 18

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at hIgh rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. _yAl_yO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an Identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 °C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100°C for 30 minutes. Li_xMn₂

03- 4-23;16:29 ;

13/ 18

 $_{y}Al_{y}O_{4-z}F_{z}$ powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and b dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900°C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles.

03- 4-23;16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ mat rial was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $^{A1-F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see, the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of AI, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, F, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcog nid compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

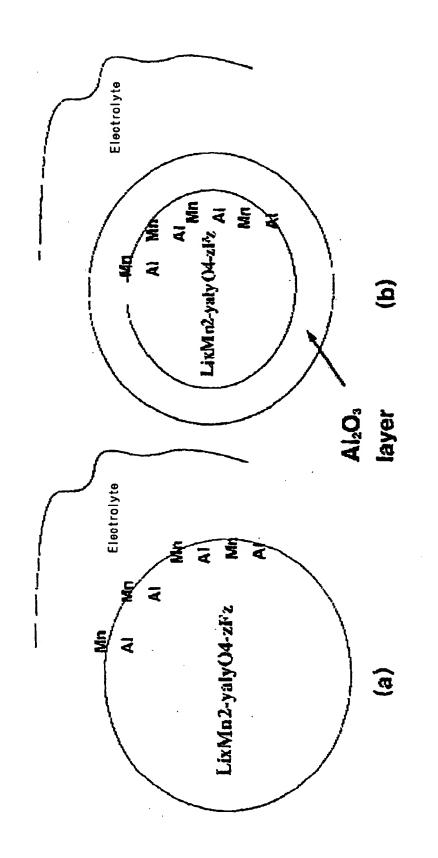


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with Al and heat-treating at 300 C

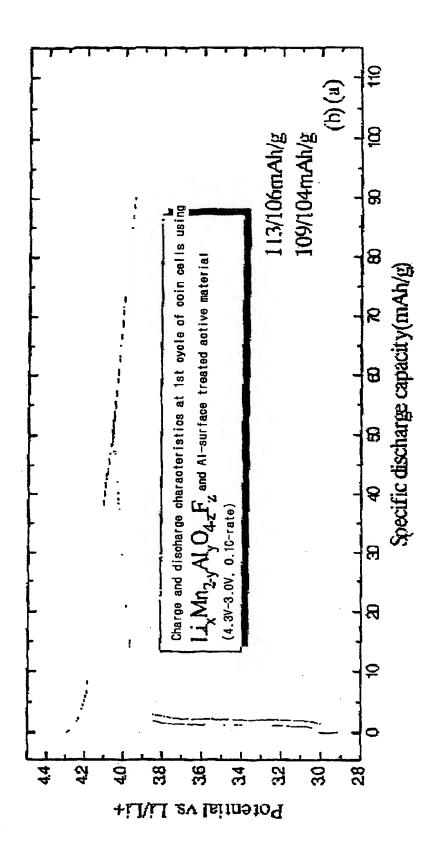


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 °C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

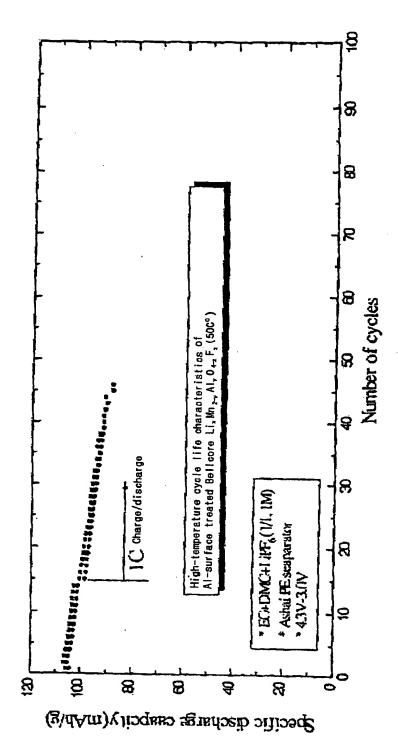


FIG. 3: High-temperature (50℃) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Examiner: Dove, T.

Ho-Jin Kweon, et al.

Art Unit: 1745

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF HYUNG-GON NOH

- I, Hyung-Gon Noh, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the University of KAIST and a B.S. (1986) in Chemistry from the University of KAIST. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

Hyung-Gon Noh

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Hxung Gon

Chungcheongnam-do, Korea

사용자: 전사원

신 고 서

대외비(보존기간:영구)

작성: 1998年 12月20日 1

	் வன்பெரி					i i				
1.	1.418-7 0 1	.i-이사선시당	양국 학물질							
1 1	2. 기속! 파세병 1.	.i 이지신시청	양수 활분질 개반	. C. A. P. LEP. Ph. J. C.	o al call consumption of a first to the					
Γ	上海: 均 5	용지는 本 바에		k) 量 財公 權利量 向						
1	3. 만명지(현태/	한지/영문)	무시명/사번	주민등록변하	<u>ች አ</u>	시병				
Γ,	山利立型 / 11	祖 論 好	기술)에너지덲	: 640516-1047/19	선건 성성동 산	214 1-				
	영문: Kweon HorJi	in	9712564	1	4					
	必 祖卍明/金	极增	기술)에녀지덲	610414-1093716	선인 성성동 산	24 11 7/2010				
1	영문: Kim Geun Ba	an	9405949	:		A SOUTH				
}	(3) 박香亚/1	b) - 举: 10h	사외	· 600302-1047517	유명이지테이제	Tring				
	南京: Park Dong (Gon		1	화역사					
1 1	的 丘雄型/ 颇		기술)에너지릭	· 660627-1000617	전인 성성농 산	24 14 /1				
i	영長: Noh Hymag	•	9535673		. A)	, ,				
4	·50 /		•	ţ						
ļ	영산:									
ł	[발명사 연락제]을 0417 560 3778									
	4. 위 면 기 술 I	1. l.i 이자원 2. l.iMn2O4 분	지용 양극 활문질 ⁹ ·발의 표면처리에	[관련 특허번호및 4 의 표면처리 관련 + 의한 고은 수명 수	∤히 청소 성 약성 ≒이 참소					
	5. 심시정 / 6. 해외출원	ioj # ioj #		민후 건도 11/진행(출위회망	(시호위시 (네): 있 보, (서 국					
a	6. 해 외 중 원 . 반병 부서장	1의 진1 사건 Tdl 부러인 것	아 의 도치 및 이 와 외 도치 및 이 와 당한 및	1년 1	-11: 叫鬼, 內內 - 內 우 수 하 2 U -) - 七 V Y	1964 Joseph				
α	6. 해 외 중 원 . 반병 부서장	1의 진1 사건 Tdl 부러인 것	아 의 도치 및 이 와 외 도치 및 이 와 당한 및	보 11/8 12 전기 1. 기진행(중위의함	-11: 叫鬼, 內內 - 內 우 수 하 2 U -) - 七 V Y	1964 Joseph				
	6. 해 외 중 원 . 반병 부서장	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1구내출원후 검토 e4 의 5층 명 이 22 당한성 TIRR (기재불비	1년 1	41: 叫見, 以为 (初の平午部 U) 七 by (1.8419)	1964 Joseph				
11 +;	6. 해외 중 원 . 반념 부서장	1의 진1 사건 Tdl 부러인 것	1구내출원후 검토 e4 의 5층 명 이 22 당한성 TIRR (기재불비	1.설명보위 B이십	· 以此, 內方 · 湖이 우午起 U · 七 以 · 1. 24 / 12)	1964 Joseph				
11 + ;	6. 해외 중 원 . 반념 투서장 7. 서리시 양 3. 세인 민호	10th 10d 1dd 4dd 4d	1구내출원후 검토 e4 의 5층 명 이 22 당한성 TIRR (기재불비	1.설명보위 . 용이실수 9 . 신 보시 1 1 1 1	· 以此, 內方 · 湖이 우午起 U · 七 以 · 1. 24 / 12)	1964 Joseph				
川片河	5. 해외 및 원 . 반념 부서장 7. 서리시 양 3. 세인 번호 10. 님 당 자 12. 대 리 인	10th 10 內 10 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內	1 4 내 즉위후 검토 e4 의 5 차 명 이 9 2 당 당 및 T I 및 휴 (기 제 등 비 2 / 8 0 1	1/진행(출위의상 왕 강왕) 목정 성명 : 김 1,설명보위 , 용이실수 9 , 실보시키구역 11 ,육(시)인소	의 : 이보, 어컨 : 해이 우두한 U 	Herey How				
11 +;	5. 해외출원 . 반병 부서장 7. 서리시 항 3. 세인 번호 10. 단 당 자	10th 10 內 10 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內 內	1 4 내 즉위후 검토 e4 의 5 차 명 이 9 2 당 당 및 T I 및 휴 (기 제 등 비 2 / 8 0 1	1.주진행(출위의망 왕 강/왕 32	의 : 이보, 어컨 : 해이 우두한 U 	Herey How				

삼성전판(주)

소유권자: 기술본수당 정단적 단구 은 영 자 : 지적재산그룹 이문규그딸:

12-18 10:53 FRI FROM:

PAGF:03

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

(의리수관부시에서 기재함.

	=4 =1	· cuecyth 후 제출판.	제인변	<u> 호</u> :		
· = ==================================		가 CHECK한 후 제출판. 사 기 이 북		뵘병우시	. ४, छ।	14-4
		정 시 및 국 전 세품이유증 또는 단기간(6개월)내	시원	•	•	•
1 . (1	p 세 참 의 원	향후 3년내 적용 예상		1		
1 ,7	,, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	적용 계획 無				
-		신규·기본 발명(개념 박명 본학))			
	9) 4 尚 含 ·	선 기술보다 개선된 밝당		'	1	
1 (2 	2) 부 취 성 :	년순 개선발명, 착상 아이디어				
a -	<u> </u>	선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이	상 점부	•		
	(3) 선 랭 기 술	선행시로(특허, 논문, 도면 통) 1개이	삼 천부		•	
€	(재외출원시필수)	선행자료 철부 無				
원 <u> </u> 명		세졉(물건), 제품+방법, 제공+방법	+&X	•		
	(4) 발 영 종 류	UTT HIMLE				
' !'	(4) 된 당 6 개	일반 장치(설비)				
-	♦ 의 권 :					
;						
1						
i		부서 L A, B, C, D, 출원不明	AL A	가졌 구 -	45 /	無

※국내출원평가결과 C.D건은 국내축원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

No	의 출	원 핑	71	(국내평기	I A.B건)
		Α,	В,	C.	D(헤외송원인판)
. 1	계각]				
	I		Α.	Α, Β,	A. B. C.

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 환경됨]

본 제안건은 상기 평가결과와 같이 줄원을 진행함.

다 웜 일

발명부서 삼성전관(주) (서명) / 특허부서

2/5

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그룹장 03-4-23:16:29

12-18 10:53 FRI FROM:

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

명세서 발명·고안의

1. 밥당 • 단안의 당성 (발명의 대용을 간명하게 기재할 것) Li-이자전지의 양 (완료절로 사용되고 있는 LiMn2-xAlxON-yFy의 분만에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 표면지리 합으로서 상수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 함.

2.발명·고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 동상의 기술을 기진 자가 용이하게 실시할 수 있을 성도로 빌병・기반의 목제 구성 작용 및 효과는 심세하게 기재하다. 시면이 부족하면 함목별로 14용지에 주기 기재할 것)

Lir이차진지는 음국재료로(anode)로 Lir금속이나 탄소재료로 사용하고 있으며, 잉크(cathede)재료로는 chalcopposition 한학문을 사용하고 있다. Fi 금속을 사용한 경우 destrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현성이 있어서 움꼭채료로는 (FB속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양국 재료로는 (Cod), (iMn.O., LiNiO, LiNi, Co.O, LiMnO,등의 복합금속 신화물등이 연구되고 있다. LiMn-O, LiMnO는의 Mn-계 선택 울혈유 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaCh는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사는에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 내꾸하고 있 다. TiNiC)는 위에서 언급한 anthode 전국물질 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 얻고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 다른 진국분실에 비하여 적으 나 전치 system의 인성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 지지에서 가장 유명한 양국 활문질 새로 로 부탁되고 있다. 그러나 spynel Mrr 게임 단점으로서는 고온에서 Mn' ion의 전해액에 대한 융출문제로 인취 수 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 세시한 교환량, 실수명, 특히 Y 고은 수염특성이 양호한 Bellene의 LixMn2-yAlyO4-xfz 분알을 이용하여 고운 수병 특성은 너북 황상시켜 주호 IV 등과 감은 내형진지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated LixMn?-yAty()4-러 의 분일을 합성하여 고온 수명 특성을 더욱 항상시켰다)

3.중레기술의 설명

(종래기호의 내용,문제성을 기재하뇌 도면을 참조하면서 설명함이 바람직하고 관련된 문헌,공부등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 저국 물죄과 같은 복합남석산화물들의 합성은 전통적으로 원급신화불들을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결곱정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서의 LiCH와 Ni산화물 과 (运신화불을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(6000-780˚℃)에서는 완집한 결정성물질은 함 성하는 공절을 위하였다. 또한 LiMn』가 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO2동과 같은 금속산회물을 위에서 언급한 고상반응에 의하여 활성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 복합금속신화를 저국은 제조하는 방법은 실당히 복잡하고 많은 섭비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내모하고 있다. 또한 기존의 복합규족산회 법 헌성법은 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)이나 표면 특 성(표면적, 기공크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시인 전 기회회서 특성에 지대한 영향을 마치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법인 디벤회를 쾌하여 조절할 씹다기 있 나군 한 이외같은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 독성 심상에 대한 연구가 집심한 것으로 땀단된다.《또한 LiMn,O.를 사용하는 Li-이치선시의 경우의 독봉 한 문제성으로 자자되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고현상태에서의 작동시 Mn ion인 용출 문세로 의한 환광 및 주공의 김소 문제들 인급현 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMny()4의 사용에 의한 내용 이사전 지의 문제는 성당히 준어를 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 서력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할겠시기고사 Li의 당량은 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 1으로 치원하 어 고윤수병 낚선을 한상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유권자 : 기습기획임청 김홍진호이사 운 영 자 : 지력재산그룹 이웃규그룹장

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 식성 인당부족을 인용하면서 박명의 실세한 구성, 즉 실시예를 식년리 상째 기재하되. 디로 내양 즉 다른 실시에가 있으면 빠짐없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 필명할 것) (실시에 1)

환경원회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 Fi-이차전지 대청선지 분야의 양곡 활물질로 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전용량(discharge capacity)한상과, 고骛조건(High (Cirale) 및 집수명의 특성을 향상, 탁히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 끝난 방법으로 (; 이지전지용 진곡묶실을 방법으로 합성하였다. 비교예 1에서 언급하겠지만 비교예에는 Bellcare에서 구입 한 Li-Mn2-yAly()4-77의 분발을 그대로 시용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 명기하여 본 실시예 와 비교하였다. [먼저, Bellegra로보터 구일한 LixMn2-yAlyO4-步z의 분양을 Al isopropoxida분말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온도에서 약 30분긴 reflux시켜 제조한 5wt%농도의 Al isopropoxide 음맥窟 제소하여 시용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피의 팅의 부피의 Al isopropoxide 용맥을 참가하여 TivMn2 vAlvO4·オz의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OCMI서 10시간 건조공기 분위기에서 열치리를 실시하여 표면 결정구소 및 형성을 변화시킨 분뫄을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결성구조를 분석하였다. 이 용실을 이용 도전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 Li-쿰속은 대국으로 사용하여 coin type의 half rall용 구설한 후 성은(25℃)과 고은(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하이 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)을 평가하였다. A.3V~3.0V사이에서 0.1C+0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C. IC··IC(I(X)회)의 조긴으로 전유량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

화경진화성이 우수하고 비교적 가격이 처럼하여 추우 L는이치전지 대형전지 분야의 압국 활돌질로 사용 가능성이 유망한 LiMns(), 전국물질의 발전용량(discharge capacity)항상과, 고목소건(High (I-rate) 및 장수명의 특성읍 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국문집을 방법으로 촬성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 Blue에에는 Bellcore에서 구입 한 LixMn2-yAly()가-ォッ의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 중빙전 특성을 평기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 <u>LixMn2-yAlyO4-#z의</u> 분말은 Al isopropoxide분말과 ethanol 날 100%정도의 온도에서 약 30분건 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분양의 부띠의 독일 부띠의 AI isopropoxide 용액을 웗가하여 TixMn2-yAlvO4-৮z의 분말의 표면은 모두 적신(welting) 후 건조시켜 90 UC에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 임상은 변화시킨 분맑을 세 조네였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SHM으로 형상을 관칠하였고, VII)로 건성구조를 분석하였다. 이 벌질을 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매통 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 [뉴금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half cell분 구성한 후 상은(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 점국 활물질의 턱성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC↔1C(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자 : 기숨기획팀상 검흥진호이사 운 명 자 : 지적재산그 이문규그룹장 4-23;16:29

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(미백에 1)

다음과 같은 방법으로 신기회학의 특성과 물리화학적 특성 변화를 측상하여 실시예와 비교하여 보였다. Bellcore의 LixAn2 yAlyO4 オノ로발을 사용하였으며 당M으로 현상될 결정하였고, XRD로 결정구조를 불러하였다. 이 물심을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N 1300을 시용하였으며, NM2 용매를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나 금속을 대국으로 시용하여 coin cell type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고운(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학자 특성을 평가하였다.

5. 반영 • 고안의 요.과

(발명에 의하여 발생한 독유의 효과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실험시 또는 경험치기 있으면 본 발명에서 힘성한 분발과 Bettcore본입의 구조적인 차이점을 그림으로 니다내면 도 1과 같이 긴단히 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 병명자의 선행특히 결과를 citation하면 충분히 예측 기능할 것으로 판단된다. 즉 도 1에서 모든 바압 같이 Bettcore 분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact을 하여 고온에서의 전기화학적 증빙선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 단빠지는 것으로 생각되다 본 특허에서 합성한 Al - F 분일을 Bettcore의 LixMn2-yAlyO4-xx 분말이 갖는 특성을 모두 만족시키면서 미세구조를 살떠보면, 분발 최외가을 위 10mm에서 100mm두께의 Al2O3 layer가 균일하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 참조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 얻을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용할 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 일회 특성을 구복할 수 있었다. 고온에서의 최기 충방전 독성은 의 반성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50cycle 주의 수병 목성은 웨이상 (50cycle 수병 실험이 음다면 data를 다시 Version-up하여 무대겠습)의상되는 것으로 보이 시크(koxide)등액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 심소화 시킬 수 있어 주론 EV는데 이름할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 상단히 급 것으로 기대됨.

6.claims

- 1. LixMnO?, LixMn1-yMyO2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 석이노 하나 이상의 금속), ALixMn lyMyO2-2F2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속)는과 같은 3V급 Li-2S2(M= Al, Co, Cr, Mg, Fc, La 중 적어도 하나 이상의 금속)는과 같은 3V급 Li-0기차진시에 사용되는 Mn의활복합금속산화를 또는 chalcogenide화함불과 tixMn2O4, LixMn2-yMyQ4(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg, La중 직어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyQ4-At2(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyO4-At2(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyO4-2S2(M=Al,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 Spind구조를 갖는 Mn의 복합금속산화혈 또는 Chalcogenide 한환물로서 소형 또는 내형 FV용 Li-이차전지용 양극 활물질고 사용되는 모반의 표면처리한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물질(Asy) 22는 MpellCore (도하의 조심(대로*하였으면*함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 및 중 가장 책립한 것은 Al-alkoxide용액
- 4. 금속-alkoxidc용액의 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5. 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200で~1000で、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 뚜께는 1nm~100nm
- 7. 뀨[[처리된 급속신화물에서 급속의 양은 0. %~10% 💛

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기회팀장 김용건호이사 운 명 차 : 지적재산그룹 이문규그론장

4/

PAGE: 07

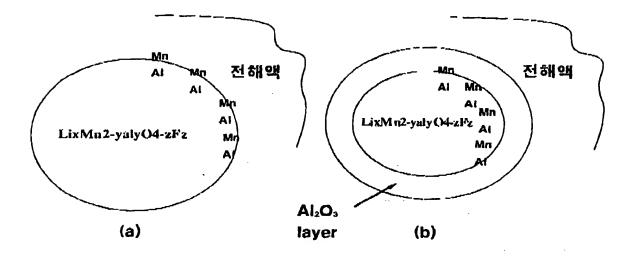
12-18 10:55 FRI FROM:

4-23:16:29

AH

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300˚C열처리 분말

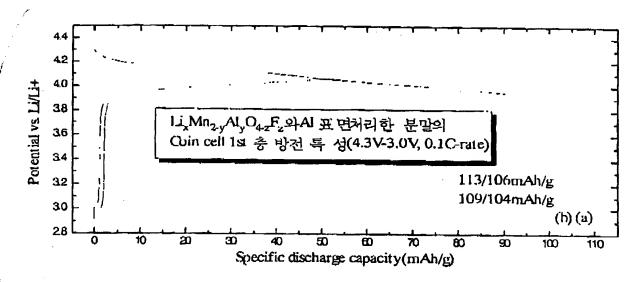


Fig. Atlante LixtVn2-yAtyO4·z주 분별자 이 분별의 표면을 Al-alkmate 및에 이 를 표면하다 후 300에서 알려진한 분별을 이용한 coincell la cycle 중 명단 복 성 경제 (a) Pullatre LixtVn2-yAtyO4·z72 (b)(a) 산발제Al-alkmate 다 그 : #보통기한 후 300최근

제 2도 Belicore 분말과 AI-포면처리한 분말의 고운(50°C)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 | 사 문 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 | 장

MIL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

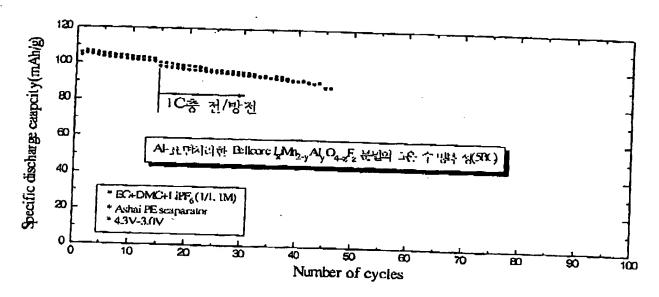


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분명의 표면을 Al-alkoride 용에 이 교 시리한 후 360이나 인치리한 분별의 표면(30C)에서의 cuincul 수 명 : 심 (a) blue : No treatment (b) red : Al 표면처리 후 30CC 워리

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin cell 중방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

	T		1
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24

Application of the inv ntion or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ with a solution of metal alkoxide, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO₂, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zF2 having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2.vAlvO4. _zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

3- 4-23;16:29 ;

11/ 18

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an Important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

03-4-23;16:29

12/ 18

Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO₄₋₂F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. vAlvO4zFz powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 °C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 °C for 30 minutes. Li_xMn₂,

3- 4-23;16:29 ;

13/ 18

_vAl_vO_{4-z}F_z powd r available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and b dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900 ℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles.

03-4-23:16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Exampl . As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a A1 - F structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising: Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of AI, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

15/ 18

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, ${\sf F}$, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

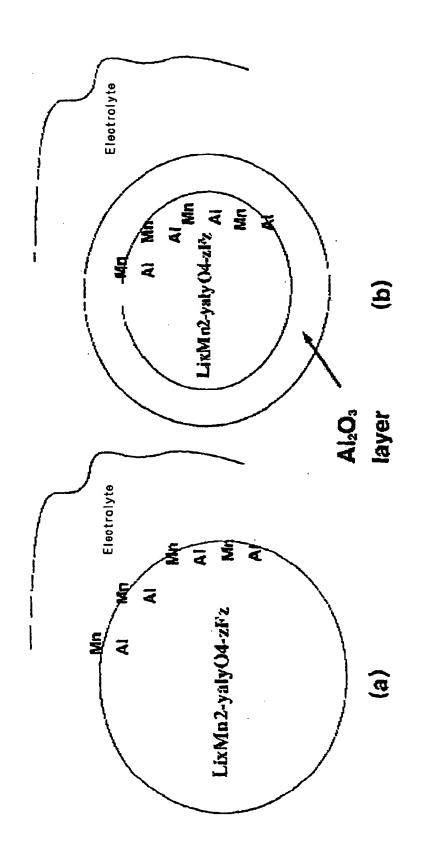


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with AI and heat-treating at 300 C

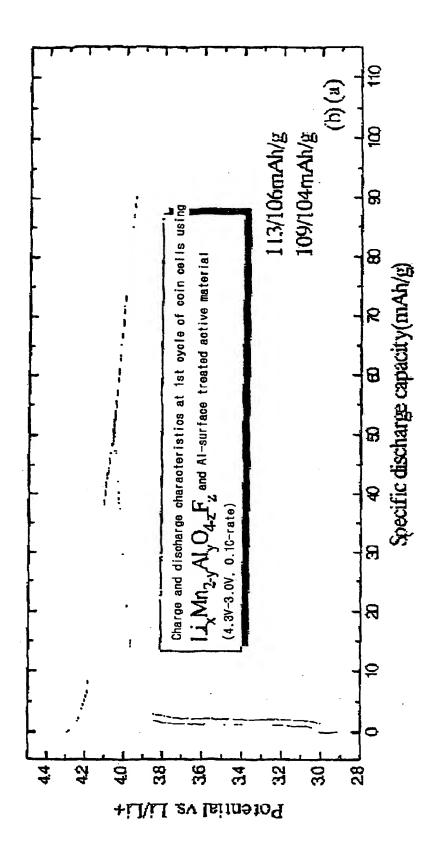


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Bellcore and Al-surface treated active material at high-temperature (50°C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

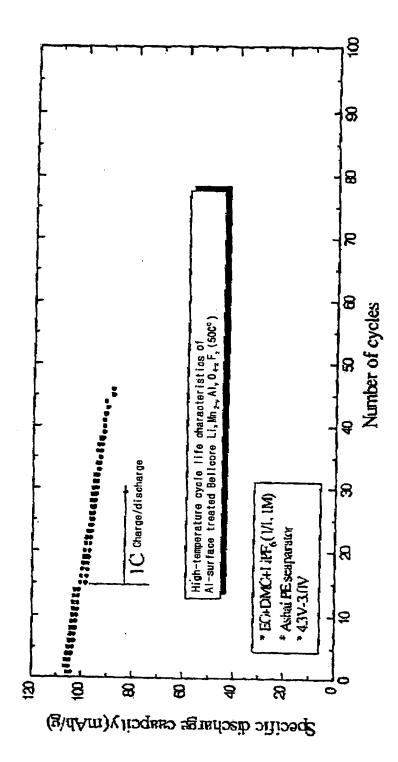


FIG. 3: High-temperature ($50\,\%$) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED JUN 0 6 2003 TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF DONG-GON PARK

- I, Dong-Gon Park, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am a Professor for Sookmyung Women's University 53-12, Cheongpadong, 2-ga, Yongsan-Ku, Seoul, Korea, Sookmyung Women's University has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1993) in Chemistry from the Cornell University and a B.S. (1982) in Chemistry from the Korea University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

1

- I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October
 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed Korean
 Application.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 05/16, 2003

Dong-Gon Park

Inventor

Sookmyung Women's University

Cheongpa-dong 2-ga

Yongsan-ku Seoul, Korea

사용자: 전사원

12-18 10:53 FRI FROM:

서 卫 신

대외비(보존기간:영구)

작성: 1998 年 12 月 20 日 1

말			가는 학문인				1
	ा. पाष्ठथ । ।।।	-미사전시8.					1
	2. 기본 파세명 1.1	이지신시청	양수 활분질 개란	O O DECUME	let the tree let a	u) e).	
Γ	F#: 6) .8			k) 量 收益 權利益 向			: ,,,,,
1	3. 발명지(현실/학	4시/영記)	무서명/사번	주민등록민준	ř	<u>ক</u>	시행
r	山祖立列 /柳	納切	기술)에너지테	- 640516-10/7/19	선가 성성동	사 24 년	3/M
	정문: Kweon Horlin	1	9712564	•	* ·		: /
	必 祖元明/金	极增	기술)에녀지텎	610414-1093710	권인 성성동	선 24 명	This
1	영문: Kim Geun Ba	11	9405949	:	۸)	,	
1	(3) 华香亚/村	· 黄 坤	사외	· 600302-1047517	숙명이지대	111. 10	Tring
١	영문: Park Dong G	បព		:	화학자		
	的 丘母型 殴	수. Þth	기술)에너지림	- 660627-1000617	전인 성성성	· 사 24 번	(1) J
	영문: Noh Hyung G	•	9535673		. ^)		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	(5) /		•	•			
	•						
	[영문:						
	빛영사 연락저 2	당사 모든 토	나사의 선맹기술	[관련 특허번호및 4	사내님, 참가스	ት행동 기:	41 1
	발명자 연락처 22 4. 관면 기술	당사 또는 토 1. Li 이차원: 2. LiMn2O4 문	ト사의 선맹기술 시용 양극 활문실 발의 표면처리에 〔〕출	【관련 특허변호및 · 의 표면처리 관련 · 의한 고은 수명 ·수 원후 건도 [기진행[출위회망	∔해 참조 성 약성 특히 √/중:	함호 임시	
[발명자 연락처 22 4. 위 편 기술 5. 신 시 정 (6. 해 외 중 원 0. 반명 투서장	당사 SEL: E 1. Li 이자전: 2. LiMn2O4 분 1인 위 1인함 11 1의 전1 시킨은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양국 활문것: 발의 표면처리에 (기출 국내축원후 검토 과 의 조치·명 이 또 당산성	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 인후 건도 1/진행(송위의망 왕 강/왕 32 동청 성명 : 20	부러 원수 상 타신 등에 너를 내는 이 보, 남자이 우수하	한 소	(Till
[발명자 연락처 22 4. 위 편 기술 5. 신 시 정 (6. 해 외 중 원 0. 반명 투서장	당사 SEL: E 1. Li 이자전: 2. LiMn2O4 분 1인 위 1인함 11 1의 전1 시킨은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양국 활문것: 발의 표면처리에 (기출 국내축원후 검토 과 의 조치·명 이 또 당산성	의한 고온 수명 수는 임후 건도 기진행(출위의망 본 건성당 중위의망	부러 원수 상 타신 등에 너를 내는 이 보, 남자이 우수하	한 소	(Till
_	1발명자 연락처(20 4. 위 편 기술 5. 신 시 정 (6. 해 외 중 원 7. 서 리 시 항	당사 또는 E 1. Li 이자전: 2. LiMn204 분 1 1인위 1 1인위 1 의 전1 시킨은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양극 활문질 발의 표면처리에 [기출 각내작원후 검토 (사 의 도치/명 이 약 당한성	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 인후 건도 기진행(출위의망 등	+ 해 원수 상 환성 등에 (시): 이보, (대) 우두 하 사 상 시기(2) 인	한 소	(Till
	1발명자 연락처 2 4. 관련기술 5. 심시정구 6. 해외출원 0. 반명 투서장 7. 서리시 왕 3. 세인 민호	당사 SEL: E 1. Li 이자전: 2. LiMn2O4 분 1 I인 위 1 I안 함 1 ! 1의 전1 시킨은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양극 활문질 발의 표면처리에 [기출 각내작원후 검토 (사 의 도치/명 이 약 당한성	의 표면처리 관련 수 의한 고운 수명 수 원후 건도 신전행(출위의방 왕 건/왕 12 동청 성명 : 20	+ 해 원수 상 환성 등에 (시): 이보, (대) 우두 하 사 상 시기(2) 인	한 소	(Till
11	1발명자 연락처 2 4. 위 연 기술 5. 신 시 정 수 5. 선 의 중 원 7. 서 리 시 왕 3. 세 및 및 호 10. 님 당 사 12 대 리 입 1	당사 또는 E 1. Li 이자전: 2. LiMn204 분 1 1인위 1 1인위 1 의 전1 시킨은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양극 활문질 발의 표면처리에 [기출 각내작원후 검토 (사 의 도치/명 이 약 당한성	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 인후 건도 기진행(출위의망 등	+ 해 원수 상 환성 등에 (시): 이보, (대) 우두 하 사 상 시기(2) 인	한 소	(Till
	1발명자 연락처 2 4. 관련기술 5. 실시 경구 6. 해외출원 1 6. 해외출원 1 7. 세리시 항 3. 세인 번호 10. 된 경 자 12. 대 리 인 :	당사 5도(: E 1. 1.i 이자전: 2. 1.iMn2O4 분 1인위 1인위 1의 전1 서울은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양국 활문경 발의 표면처리에 (기출 자내축위후 검토 () 이 오치 및 이 오진 당안성	의 표면처리 관련 수 의한 고은 수명 수 민후 건도 기진행(출위의망 왕 강왕 2성 성명 : 2 1,설명보인,용이설· 9,신고시설간 11.육(시)인도	+ 해 원주 성 환성 등에 시 : 이 우두 화 사 : 공시기 (2) 임 임	한 소	Willow
	발명자 연락처 四 4. 위 편 기술 5. 심시 정 건 6. 해 외출 원 7. 서 리 시 항 3. 세 인 먼 호 10. 日 명 자 12. 대 리 인 : 13. SDD문구 2015	당사 5도(: E 1. 1.i 이자전: 2. 1.iMn2O4 분 1인위 1인위 1의 전1 서울은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양국 활문경 발의 표면처리에 (기출 자내축위후 검토 () 이 오치 및 이 오진 당안성	의 표면처리 관련 수 의한 고운 수명 수 일후 건도 기진행(출위의망 본 간용	+ 해 원주 성 환성 등에 시 : 이 우두 화 사 : 공시기 (2) 임 임	한 소	Willow
11 등 여 주 엔 부 시	1발명자 연락처(2 4. 권 연 기술 5. 실시 정구 6. 해외출원 0. 발명 투서장 7. 세리 시 왕 8. 세인 번호 10. 팀 당 사 12. 대 리 인 :	당사 5도(: E 1. 1.i 이자전: 2. 1.iMn2O4 분 1인위 1인위 1의 전1 서울은 Tde 독거인 것:	나사의 선맹기술 시용 양국 활문경 발의 표면처리에 (기출 자내축위후 검토 () 이 오치 및 이 오진 당안성	의 표면처리 관련 수 의한 고운 수명 수 일후 건도 기진행(출위의망 본 간용	+ 해 원주 성 환성 등에 시 : 이 우두 화 사 : 공시기 (2) 임 임	한 소	w How

삼성전판(주)

소유권자 : 기술본부장 정선취 전투 운 명 지 : 지적재산그룹 미문규그끊?

12-18 10:53 FRI: FROM:

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V찍어수관부시에서 기재함.

	부분에 대해서만 발명	자가 CHECK한 후 제출聚.		발명무시	्र, ल ५५	시
		명 기 영 목 전 제품이유중 또는 단기간(6개월) 내	시원		T	
:	Un 세 참 의 원	향후 3년내 적용 예상		1		
t		적용 계획 無				
ŀ		신남·기본 발명(개념 밝명 본학)				
	! ! (2) 1년 (5) (4)	선 기술보다 개선된 발명		· •	· I	
	1(2) 17 18 18	년순 개선발명, 착상 아이디어				
3	i 	선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이성		•		
r A	! └(3) 선 랭 기 숱	선행사교(특허, 논문, 도면 등) 1개이성) 체무			
₹	(해외출원시꿜수	선행자로 첨부 無		·		
4	1	. 세점(물건), 제품+방법, 제곱+방법+	신치	•	_,	
8	1	· 세점(출간), 제집(장점, 제집)		•		
7{	(4) 발명 종류	•		•		
		일반 장치(설비)				
	수의 건 :					
	1					
	1					
	:					
	·	즉하부서 A. B. C. D. 출원不미	====	사성구	右 /	<u> </u>

※국내출원평가경과 C.D건은 국내축원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음.

Α.	В,	c.	D(헤의중원인판)
<u>ት</u>			
,			
	†]	†]	†]

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 환려됨]

본 제안건은 상기 평기실과와 같이 줄원을 진행함.

Q)

발명부서 삼성전관(주) (서명)

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재싢그룹 이론규그룹장

TO: 87-07785025535254#

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

발명·고안의 명세서

1. 밥병 : 단안의 '병정 (발병의 내용을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전지의 양국 관문실로 사용되고 있는 LiMn2-xAlxON-yFy의 문만에 급속 alkoxide용액을 이용하 이 되면지리 합으로서 장수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 한.

2.발명·고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 통상의 기술을 기진 자가 용어하게 실시할 수 있음 성도로 별병 나나면의 목제,구성 작용 및 효과를 심세하게 기재하다. 지면이 부족하면 함목별로 제용지에 주기 기재할 것)

tir 이차진지는 음국재료로(anode)로 11-글속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉국(cathode)재료로는 chalcoppositio 한학문을 사용하고 있다. Li 금속을 사용한 경우 dentrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 움꼭채죠로는 (HB속 대신 탄소재료로 대체되어 가고 있으며, 양국 재료로는 (iCoO), (iMn.O., tiNiQ, tiNi, Co.O, tiMnO.등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. tiMn.O, tiMnO,, 의 Mn-계 선택 물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 애혁이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaOx는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 "그리고 우수한 전략 목성을 보이며, 현재 SCNY사는에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 기획이 비싸다는 단점을 내꾸하고 있 다. [NiC)는 위에서 언급한 anthode 전략문질 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용방의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 이려운 단점을 얻고 있다. 특히, LiMn₂O₂는 방전용량은 비교저 다른 지국본실에 비하여 적으 다 전시 system의 인성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전지에서 가장 유명한 양국 활물질 새로 로 부각되고 있다. 그러나 spynel Mrr 게의 단점으로서는 고운에서 Mn, ion의 전해액에 대한 융출문제로 인취 수 명강소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 고곤랑, 실수명, 특히 ' 고은 수염특성이 양호한 Bellcorc인 LixMn2-yAlyO4-zFz 분알용 이용하여 고욘 수병 특성은 너북 항상시켜 주호 IV 통과 강은 내형진지에 사용할 목적으로 금속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새도운 성질을 갖는 금속 alkoxide coated LixMn?-yAtyO4-3 원 분일을 합성하여 고온 수명 목성을 더욱 항상시켰다)

3.중레기술의 선명

(종래기호의 내용,문제성을 기재하뇌 도면을 참조하면서 설명함이 비림직하고 관련된 문헌,꽁보통이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 제국 물죄과 같은 복합남숙산화물들의 항성은 전통적으로 원급신화불통을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 연속소결검정은 이용하여 1단계(400-580℃)에서는 LiCN와 Ni산화물 과 (ኤ신화물을 반응시켜 [차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚년)메서는 완집한 결정성물짋은 함 성하는 공절을 위하였다. 또한 LiMnyl), 전국물집의 경우도 LiOH와 MnO.독과 같은 금속산회물을 위에서 인급한 고상반육에 의하여 형성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 목합금속신화를 저국을 제조하는 방법은 실당해 복잡하고 많은 설비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내보하고 있다. 또한 기존의 복합금속산회 붑 합성법은 합성은도가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형상(morphology)이나 표면 톡 성(표면적, 기광크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리석 성질은 전시인 진 기회력서 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법의 디번화를 폐하여 조절할 쌀되기 있 나 중한 이외감은 방법으로는 표면 구소 및 청상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 특성 심상에 대한 연구가 집심한 것으로 땀단된다.《또한 LiMn,C) 를 사용하는 Li-이치선사의 경우의 특별 한 문제성으로 지지되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고환상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 인한 환광 및 주장의 김소 문제들 인급함 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다!!! LiMn/나의 사용에 의한 내형 이사전 지의 문제는 성당히 준어할 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 전력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할십시기다시 Li의 당량을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 L으로 치원하 여 고문수비 낚성을 합상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유권자 : 기술기취임왕 김홍진코이시 운 영 자 : 지력재신그룹 이윤규그룹장

ALI

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

4.박명·교안의 상세한 구성 및 사용설명

(본발명의 도민을 식성 안당보호를 안용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시예를 식용비 쉬쎼 기재하다. 디론 내안 즉 다른 실시에가 있으면 폐질없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 필명할 것) (실시예 1)

관경원회성이 유수하고 비교적 가격이 저렴하여 추추 Fi-이차전지 대청전지 분야의 양곡 활물질렀 사용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 발전용량(discharge capacity)항상과, 고흡조간(High (Cirale) 및 장수영의 특성을 향성, 닥히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 나옴과 같은 방법으로 () 이치전지용 친구류질을 방법으로 환성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 Li-Mn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 사용하여 동안한 방법으로 총방신 특성을 평가하여 본 실시예 와 비교하였다. [먼저, Bell<u>core로보터 구입한 LixMn2-yAlyO4-步z의</u> 분양을 Al isopropoxide분말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온드에서 약 30분긴 reflux시켜 제조한 5wt%용도의 Al isopropoxide 용액용 제소하여 사용하여 수분의 왕이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피와 병의 부피의 At isopropoxide 용맥을 참가하여 TixMn2 vAlvQ4·水2의 분말의 표면을 모두 적신(welling) 후 건조시커 30 OCON서 10시간 건조공기 분위기에서 열차리를 실시하여 표면 결정구소 및 현상을 변화시킨 분명을 제 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대히여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결정구조를 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 (V-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 Lin음속을 대국으로 사용하여 coin type의 half 대기를 구설한 후 성은(25℃)과 고운(50℃)의 투가지 조건에서 충방전 평가를 실시하이 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)을 평가하였다.세.3V~3.0V사이에서 0.1C←0.1C, 0.2C+0.2C, 0.5C+0.5 C, IC··IC(I(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

환경진화성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 I는이치전지 대형전지 분야의 양국 활물질로 사용 가능성이 유망한 LiMna(), 전국물질의 밤전용람(discharge capacity)항상과, 고용소건(High Chrate) 및 장수명의 특성읍 항상, 특히 고운 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국물질을 방법으로 활성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 배교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMn2-yAly()4-オ / 의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 평기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 <u>LixMn2-yAlyO4-#z의</u> 분말을 Al isoptopoxide분밀과 ethanol 날 100 병정도의 온도에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용맥을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry mom 내 또는 실험실 조건에서 분앉의 부띠의 동일 부띠의 AI isopropoxide 용액을 둷가하여 TixMn2-yAly()4-৮z의 분말의 표면은 모두 적신(welting) 후 건조시켜 90 UM에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 임성은 변화시킨 분명을 세 조세였다. 이렇게 열처리한 분일에 대하여 SHM으로 형삼을 관찰하였고, XM)로 검성구조를 분석하였다. 이 불필요 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매팅 사용, tape casting하여 전국 극판으로 제조한 후 나금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half cell븀 구성한 후 성은(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충빙전 평가를 실시하여 본 발명에서 환성 한 전국 활물질의 특성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC~1C(100회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다.

삼성전관(주)

소유권지 : 기숨기획팀장 김홍진호이사 온 명 자 : 지적재산그 이문규그룹장

12-18 10:55 FRI FROM:

A11

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(日頃頃1)

다음과 같은 방법으로 신기회학의 특성과 물리화학적 특성 변화를 축상하여 실시예와 비교하여 무였다. Bellcore의 LixAn2 yAlyO4 オノ분발을 사용하였으며 영제으로 협상될 결정하였고, X4)로 결정구조흡 불적하였다. 이 물질을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N (1300을 사용하였으며, NM) 용매를 사용, tape casting하여 전국 그판으로 제조한 후 나 금속을 대극으로 사용하여 coin cell type의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고은(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학의 특성을 평가하였다.

5.발명ㆍ12안의 요.과

(법업에 의하여 발생한 복유의 호과를 항목별로 구체적으로 기재하되, 실범시 또는 경험치가 있으면 본 발생에서 최성한 분발과 Bellcore본만의 구조적인 차이점을 그런으로 나타내면 도 1과 같이 건된 이 나타낼 수 있으며, 이러한 결과는 발병자의 선행특히 결과를 citation하면 충분히 예측 기능할 것으로 판단된다. 축 는 1에서 보는 바와 같이 Bellcore 분말에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 충발선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현상으로 수명 특성이 나빠지는 것으로 생각되다 본 특허에서 회상한 Al - F 분 말은 Bellcore의 LixMn2-yAlyOr-zh 분말이 갖는 다성을 모두 만족시키면서 에세구화를 살펴보면, 분발 최외가을 위 10mm에서 100mm두께의 Al203 layer가 균용하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 참조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 약을 수 있어 전해액에 대한 Min의 항출 현상은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현상으로 인한 수병 월회 특성을 고복할 수 있었다. 고온에서의 최기 출방전 특성은 의 변성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50eyele 후의 수병 목성은 웨이상 (50eyele 후의 설명이 옮나면 đạta를 다시 version-up하여 보내겠습)환성되는 것으로 보이 Al-alkoxide등액에 의한 표면처리의 호과는 Min의 전해액에 대한 응출의 문제심을 시오로 시원 수 있어서 후통 (상등에 이용할 것으로 기대되는 대협전지에서 그 기대효과는 상당히 급 것으로 기대되는

6.claims

- LixMnO2, LixMn1-yMyO2(M=AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 색이도 하나 이상의 금속), ALixMn 1分MyO2-zFt(M=AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), 『IIXMnTayMyO2-zSt(M=AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-이차전시에 사용되는 Mn의變복합금속산항을 또는 chalcogenide화함불과 trixMn2O4, 『ixMn2-yMyO4(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg, La중 작어도 하나 이상의 금속), 和ixMn2-yMyO4-zSt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), 和ixMn2-yMyO4-zSt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La⊝ 적어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyO4-zSt(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La⊝ 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 spind근조를 갖는 Mn의 복합금속,산화험 또는 chalcogenide 회원물로서 소형 또는 내형 『V용』:-이차전지용 양극 활물질로 사용되는 모발의 표면처리한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물질(表面)※조성대로※하였으면*함)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용액을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용맥으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ți-alkoxide, Al-alkoxide용맥을 사용, 그 중 가장 책함한 것은 Al-alkoxide용맥
- 4. 금속-alkoxidc용액인 동도는 금속인 동도가 1wt%~50wt%
- 5 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200℃~1000℃、 V 시간은 1시간~20시간
- 6 표면처리된 금속산화물의 뚜께는 1nm~100nm
- 7. 뀨면처리된 급속신화물에서 급속의 양은 0. %~10% 💛

삼성전관(주)

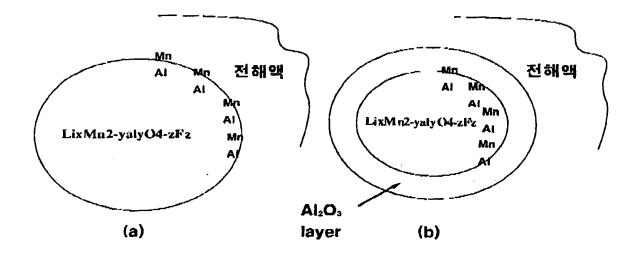
4/~

소유권자: 기술기회팀장 김홍건호이사 운 명 차: 지적재산그 이렇규그룹장 4-23:16:29

ALL

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

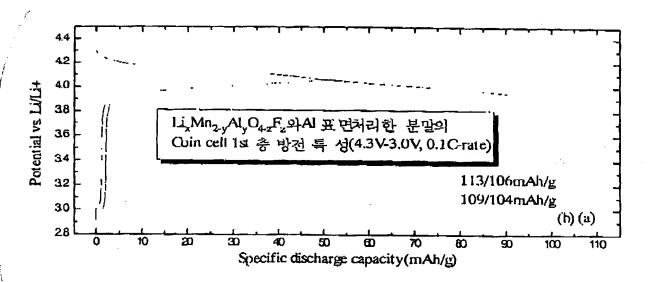


Fig. At licere LixMn2-yAbyO4·z유부발과 이 분발의 표면을 At-alkement 및 이 를 표면하는 구 300에서 알려면한 분별을 이용한 coincell la cycle 등 명한 복 상 국과 (a) Pullorre LixMn2-yAbyO4·zh2
(b)(a) 문발에서-alkement 당한 이 표면당한 후 380하다

제 2도 Belicore 분말과 AI-포면처리한 분말의 고운(50°C)에서의 coin c II 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-rat)

삼성전관(주)

소유권자 : 기술기획팀장 김용진호 (시 문 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 ()장

MI

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

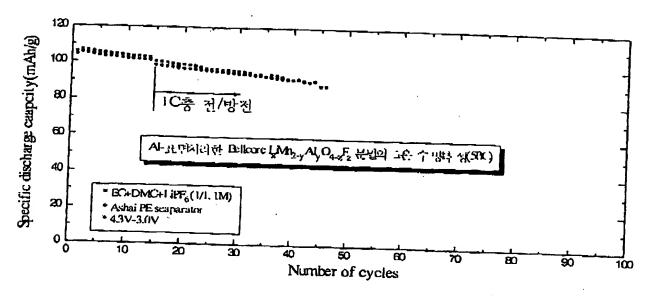


Fig. Bellcare Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-x}F₂ 분별하이 분열의 표면을 Al-alkurdut-Rom 으로 시리한 후 390이지 인치리한 분별의 표면(30C)에서의 cuincull 수 명 ; 성 (a) Mare: No treatment (b) red: Al 표면처리 후 300C 처리

제 3도 Belicore 분맠과 Al-표면처리한 분말의 고온(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

Contact: 0147-560-3778

 Title of the invention: positive active material for Li-secondary battery Title of the related project: development of Li-secondary battery 								
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address					
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24					
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24					
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry					
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24					

Application of the inv ntion or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ with a solution of metal alkoxide, the $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$ being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO2, LIMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. LiNiO₂ is inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses LixMn2-xAlyO4-zFz having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated Li_xMn_{2-v}Al_vO_{4-y}F, having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-yAlyO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to $580\,^{\circ}$ C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to $780\,^{\circ}$ C (2nd step) to

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

12/ 18

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. LixMn₂. _vAl_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 ℃ for 30 minutes. Li_xMn₂₋

13/ 18

_yAl_yO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxid solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900 ℃ for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles.

03- 4-23:16:29

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ material was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrollidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a A1 - F structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ of Bellcore and an Al_zO_3 layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see, the previously filed application regarding $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

1. New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of Al, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound with a spin I structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of AI, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to $1000\,^{\circ}$ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

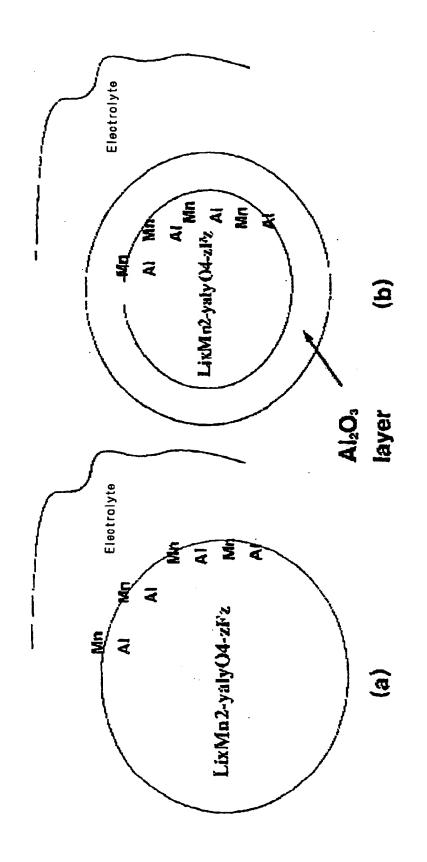


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-freating with Al and heat-treating at 300 C

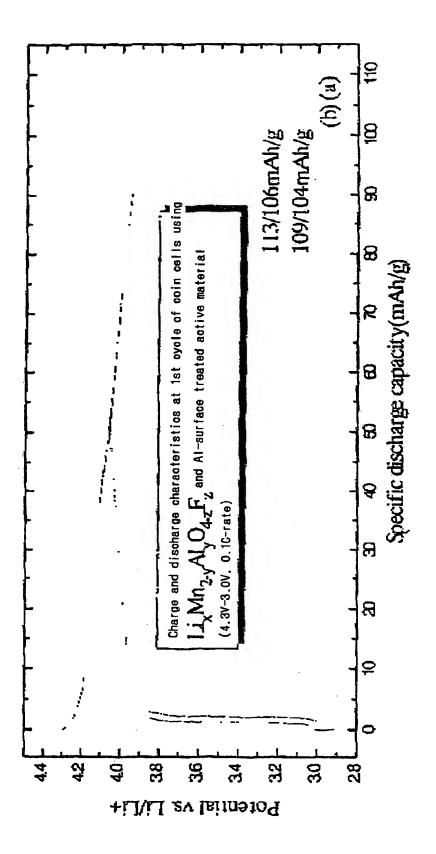


FIG 2. Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Belicore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 C) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

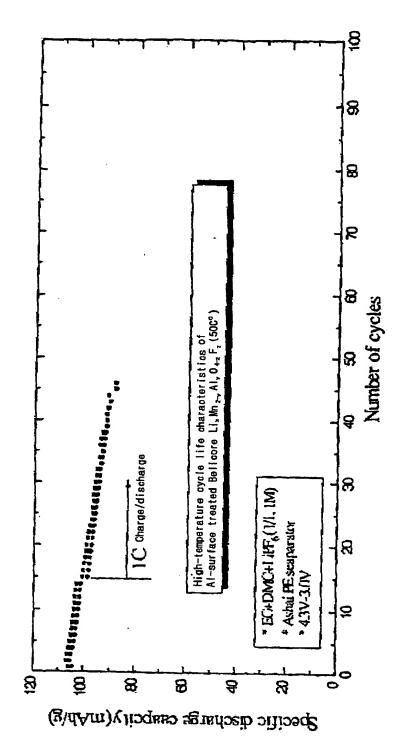


FIG. 3: High-temperature ($50\,\mathrm{C}$) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material



RECEIVED JUN 0 6 2003 TC 1700

Attorney's Docket No.: 003364P021

Examiner: Dove, T.

Art Unit: 1745

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application for:

Ho-Jin Kweon, et al.

Application No.: 09/429,262

Filed: October 29, 1999

For: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR

RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF

PREPARING SAME

37 C.F.R. § 1.131

DECLARATION OF GEUN-BAE KIM

- I, Geun-Bae Kim, hereby declare as follows:
- 1. I am a citizen of Korea.
- 2. I am an inventor of invention referenced above and detailed in the Application.
- 3. I am an Engineer for Samsung Display Devices Co., Ltd., 575, Sin-Dong, Paldal-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do, Korea, Samsung Display Devices Co., Ltd., has an interest in the present application.
- 4. I hold a Ph.D.(1990) in Chemistry from the Seoul National University and a B.S. (1986) in Chemistry from the Seoul National University. I am generally familiar with lithium secondary batteries.

- 5. I am informed that Application Serial No. 09/429,262 was filed on October29, 19999 in the United States, claiming priority from a previously filed KoreanApplication.
- 6. I have reviewed PCT Application No. WO 99/05734, which was published on February 4, 1999, by Takeuchi et al. The Examiner has cited WO 99/05734 against the claims of the above-identified application.
- 7. I have reviewed U.S. Patent No. 6,428,766, issued to Fujino et al., which was filed on October 25, 1999. The Examiner has cited Fujino against the claims of the above-identified application,
- 8. The invention disclosed and claimed in the above-identified patent application was conceived in Korea at least as early as December 20, 1998, as evidence by the attached Invention Report in Korean, a translation of which is also attached in English. In addition, the Application No. 99-7430 was filed in the Korean Industrial Property Office on March 6, 1999 (a certified copy of which was filed with the United States Patent and Trademark Office on October 29, 1999). This Invention Report was reduced to writing by Samsung at least as early as the date of the Invention Report, i.e., December 20, 1998. This Invention Report demonstrates a conception, and this Application demonstrates a constructive reduction to practice of the claimed invention of the instant application and were prepared under my direction and based on my own original work. In addition, I diligently worked with my co-workers and patent attorneys to file the Korean Patent Application No. 99-7430, after our Invention Report was complete. Therefore, the conception and diligence to the constructive reduction to practice of the invention disclosed and claimed in the above-identified patent application occurred to prior to the publication of Takeuchi et al., WO 99/05734, and prior to the filing date of Fujino et al., U.S. Patent No. 6,428,766.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully submitted,

Dated: 65/16, 2003

Geun-Bae Kim

Inventor

Cheonan Seongseong dong San 24

Chungcheongnam-do, Korea

사용자: 전사원

서 신 卫

대외비(보존기간:영구)

작성: 1998 年 12 月 20 미 1

1	1	이사선시장	の 4 名目 2 可見 の 1 名 名 日 2 可見							
ļ	2. 권린과제명 Li 이지신지성 양국 활본질 개발 ト급! 발명지는 本 作에 關하여 特許(登錄)을 받을 權利益 會副에 讓渡합니다.									
	ト참! 반명: 3. 반명적(연표/현			주민능작민호	:4 :1	ቱ ተ	: 시냉			
	小社支列 / 相		기숙)에너지텍	: 640516-1017/19	선가 성성동	사 24 년	1-2/60			
	정문: Kweon Horlin		9712564	1	시	7//00				
1	必 祖元明/金月	群 战	기술)에녀지텎	· · 610414-1093716	전한 성상동	선 24명	The			
	영문: Kim Geun Bac		9405949	, digital taxon to	. Al		KIOO			
IÌ 당	(3) 박舌亚/朴		사외 • 60억02-1047517		숙명이지대 의학과	्द्रापुर्वा श्री वी व्यक्त स्वाराज्य				
8 사 기	역문: Park Dong Go		기술)에너지램	•		6 At 24 th 14	(12.7)			
세	영단: Noh Hyung Gon		9535673	· OUCOSA - LOCKYII	<u>م)</u>		₩			
Ą	(S) /		•	f						
	영문:									
	[발명자 연락처] 25 0417 550 3778 당사 또는 타사의 선행기술 【관련 특허번호및 사료병, 참고사항등 기재】									
	4. 위 연 기 술 ! 1	. l.i 이자전	지용 양국 활문질의	µ 표민처리 관련 +	in 참소					
	2	. LiMn2O4 분 J인점	'말의 표면처리에 〔〕출	의한 고은 수명 누 원후 건도	상 #성 를 세 (시출 :					
	12 5.심시청 수	1 1년 점	门爸		147 to	튀시	<u>, Ťů</u>			
	5. 신시경구 6. 해외중원 1. 반명 투서장	1 1인 위 1 1인 위 의 진 1 시간은 Td 특거인 것	[]音 Yul 플위후 검토 ea 의 2款 吗 이 9건 당한 값	지 기 등 기 등 기 등 기 등 기 등 기 등 기 등 기 등 기 등 기	(Vision) 以此, 例中午到 1 七 44	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	del			
	5. 신시경구 6. 해외중원 1. 반명 투서장	1 1인 위 1 1인 위 의 진 1 시간은 Td 특거인 것	[]音 Yul 플위후 검토 ea 의 2款 吗 이 9건 당한 값	於 八종 95 전체 지역 1년 전체 (중 전 의 사	(Vision) 以此, 例中午到 1 七 44	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	del			
11	5. 신시경구 6. 해외중원 1. 반명 투서장	1 1인 위 1 1인 위 의 진 1 시간은 Td 특거인 것	「音 1 字 내 査 刊 卒 召 토 e 本 외 を 款 以 の 2 と お か 以 丁 D 平 (フ 게 景 H	위후 건도 1. 전행[출위회방	Min Mi	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	del			
11 +;	7. 씨 니 시 광 3. 세 인 및 호 10. 님 당 사	101円 101円 의 건 서로念 Td 睪거인 ス	「音 1 字 내 査 刊 卒 召 토 e 本 외 を 款 以 の 2 と お か 以 丁 D 平 (フ 게 景 H	위후 건도 1/진행[출위회방 왕 건/왕 5	Min Mi	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	del			
11	7. 씨 니 시 광 3. 세 인 및 호 10. 님 당 사	101円 101円 의 건 서로念 Td 睪거인 ス	「音 1 字 내 査 刊 卒 召 토 e 本 외 を 款 以 の 2 と お か 以 丁 1 里 年 (기 제 景 H	위후 건도 1/진행[출위회망	小京 小京 小京 小京 十十年 1 1 1 1 1 1 1 1 1	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	del			
	7. 서 니 시 양 1 8. 세 인 및 조 10. 님 당 사 1 12. 대 리 인 :	101円 19th 의 진 서2은 Td 특거인 ス 1両則	[기준] 각내즉위후 검토 ex 의 도쳤 때 이 22 당상값 TIDR (기제불비 과/용이	위후 건도 1/진행[출위회방	小京 小京 小京 小京 十十年 1 1 1 1 1 1 1 1 1	위시 <u>어커, 사</u> 2 내용덕 	w How			

삼성전관(주)

소유권자 : 기술본무상 정신위 입학 운 영 자 : 지적재산그룹 미문규그용()

12-18 10:53 FRI FROM:

사용자: 전사원

발명기술평가서

대외비(보존기간:영구)

V의러수관투시에서 기재함.

	부분에 대해서만 발명자	가 CHECK한 후 제출판. 네 기 및 복		발생무시	ं ४, छ। ५	-41
		원 기 영 목 전 세품이용등 또는 단기간(6개월)내	식용	•	T-1	•
:	(1) 세 참 이 됨	향후 3년내 적용 예상				
I		적용 계획 無		-		
L		신규·기본 발명(개념 박명 본학)				
		선 기술보다 개선된 밝영		'	i	
}	(2) 본 취 성	년순 개선발명, 착상 아이디어				
1		선행자료(무허, 논문, 도면 등) 3개이송	상절부	•		
r A	! !(3)선행기술	선행시로(특허, 논문, 도면 등) 1개이상	가 체무	_	•	
Ě	(해외출원시꿜수)	선행자료 첨부 無				
1	·	· 세중(물건), 제품+방법, 제중+방법+	신치	•		
15 15	' ' (4)발명증류	방법, 방법+장치				
• •	i (4) 발경공개 ! :	일반 장치(설비)				
	! ◇ 의 건 :					
	1					
	1					
		51부서) · A. B. C. D. 출원不비		사 없 구	右 /	

※ 라내출원평가견과 C.D건은 국내출원만 진행하고 해외출원진행은 하지 않음,

	Ilo	의 출	윈 핑	7	(국내평기	I A.B건)
예외평가 등급			Α,	В,	C,	D(레외소원인판)
헤외줄윈 내상국	. 1	개국]				
권 고 사 점			•			

[참고: 해외평가등급은 출원국가 선정과 관련됨]

본 제안건은 상기 평가실과와 같이 줄원을 진행함.

Q) 씱

발명부서 삼성전판(주) (서명)

(서녕)

소유권자 : 기습기획팀장 김홍진호이사 운 영 자 : 지적재산그룹 이윤규그류장

대외비(보존기간:영구)

사용자: 전사원

발명·고안의 명세서

1. 밥병 : 단안의 '병성 (발병의 내용을 간영하게 기재할 것)

Li-이자전자의 양수 활분절로 사용되고 있는 LiMn2-xAlxON-yFy의 분발에 급속 alkoxide용액은 이용하 이 되면지리 합의교시 상수병 특성, 특히, 고온수병 특성 향상을 목적으로 함.

2.반명·고인의 상세한 설명

(관련기술 분야에서 동상의 기술은 기진 자가 용이하게 실시할 수 있은 성도로 빌딩ㆍ기안의 목저 구성 작용 및 효과들 심세하게 기재하되. 지면이 부족하면 함목별로 A4용지에 주기 기재할 것)

Lir 이차진지는 음국재료롯(anode)로 1구금속이나 탄소재료를 사용하고 있으며, 잉국(cathode)재료로는 chalcopposition 한합물을 사용하고 있다. Li 금속을 사용한 경우 dentrite의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위현심이 있어서 몸꼭채료로는 (H글속 대신 탄소새료로 대체되어 가고 있으며, 양국 재료로는 (iCoO), (iMn+O+, tiNiO, tiNi, Co.O, tiMnO.등의 복합금속 신화율통이 연구되고 있다. tiMn+O, tiMnO,는의 Mn-계 선택 울철은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단 심을 가지고 있으며, FiCaCs는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우숙한 전략 특성후 보이며, 현재 SCNY사냥에서 상업화님이 시판되고 있는 대표적인 cathode전국물질이다. 가격이 비싸다는 단점을 내모하고 있 다. TINIC)는 위에서 언급한 anthrope 전략물질 중 가장 값이 싸여, 가장 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점은 인고 있다. 특히, LiMn₂O₄는 방전용량은 비교저 나른 진국분실에 비하여 적으 나 전치 system의 인성성, Mn의 환경진회성등으로 입하여 차세대 대형 전지에서 가장 유명한 양국 활품질 새로 로 부리되고 있다. 그러나 stypel Mrr 게임 단점으로서는 고온에서 Mn, ion의 전해액에 대한 융출문제로 인취 수 명감소기 문제가 되고 있다.(본 특허에서는 Us patent No. <u>5759720</u>과 <u>5674645</u>에서 제시한 고환병, 실수명, 특히 Y 고용 수염력성이 양호한 Bellcom인 LixMo2-yAlyO4-xfz 분알을 이용하여 고욘 수병 특성은 너무 항상시켜 추호 IV 통과 강은 내형진지에 사용할 목적으로 규속-alkoxide용액으로 표면처리를 실시하여 새로운 성질을 갖는 규족 alkoxide coated LixMn?-yAly(가-커의 분밀을 합성하여 고온 수명 목성을 더욱 항상시켰다)

3.중레기술의 설명

(종래기호의 내용,문제점을 기재하뇌 도면을 참조하면서 석명함이 바람직하고 관련된 문헌,공모등이 있으면 반드시 표기될 것)

일반서으로 저국 물죄과 같은 복합난속산화물들의 합성은 전통적으로 원급신화불통을 조절하는 고상방법에 의 존해 왔다. Matsushita(松下)의 경우는 2단계 면속소결곱점을 이용하여 1단계(400-580℃)에서!# 디어I와 Ni산화물 과 (교신화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계(600-780˚C)에서는 완집한 결정성물죄은 항 성하는 공정을 위하였다. 또한 LiMnal), 전국품집의 경우도 LiOH와 MnO2독과 같은 금속산회물을 위에서 인급한 고상반응에 의하여 일성하는 방법을 취해왔다. 이처럼 기존의 목합금속신화를 저국을 제조하는 방법은 실당히 복잡하고 많은 설비의 공정을 기치는 방법으로서 합성시 않은 단점을 내모하고 있다. 또한 기존의 복합규족산회 법 합성법을 합성은두가 비교적 높고, 반응물의 입자크기가 크기 때문에 입사의 형성(morphology)이나 표면 특 성(표면적, 기용크기)등의 물리적 성질을 조절하는 것이 상당히 어려우며, 또한 이러한 물리서 성질은 전시의 진 기회회서 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자이기 때문에 합성방법이 디번화를 폐하여 조절할 씶다기 있 나 중한 이외점은 방법으로는 표면 구소 및 형상의 변화등을 도모하기 힘들어 이러한 표면의 변화를 통한 선기 화학자 특성 심상에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.《또한 LiMn,C.를 사용하는 Li-이치선지의 경우의 특별 한 문제성으로 자전되고 있는 것들은 상시간 사용시, 또는 고현상태에서의 작동시 Mn ion의 용출 문제로 의한 성당 및 수강의 김소 문제들 인급한 수 있는 데 이러한 문제만 해결된다면 LiMny(),의 시용에 의한 내형 이사선 지의 문제는 성당히 준어할 수 있을 것이라고 생각된다. (전기지통화, IV의 저력원으로 사용가능성) 이러한 특성 을 할겠지가라서 Li의 당량을 1보니 크게하여 합성하거나 최근에는 Spinel 구조의 exygen의 일부를 L으로 처합하 어 고윤수별 북성을 항상시키는 등의 노력을 하고 있다.

3/5

소유원자 : 기슭기획템쑁 김홍진호이사 운 영 자 : 지력재산그룹 이윤규그룹장

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

4.발명·고안의 상세한 구성 및 작용설명

(편발명의 도민을 식성 인용보조를 인용하면서 발명의 실세한 구성, 즉 실시에를 작용한 성째 기재하다. 디존 내안 즉 다른 실시예가 있으면 빠질없이 기술할 것, 단 제소방법은 공진소순에 따라 합병할 것) (실시에 1)

환경원회성이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 추후 F-이차전지 대청전지 분야의 양곡 활물질로 지용 기능성이 유망한 LiMn,C. 선극물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고율조건(High C rate) 및 장수명의 특성을 향상, 닥히 고온 조건에서의 특성을 향상시킬 목적으로 다음과 끝은 방법으로 Li 이치전지용 친곡류실을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Bellcore에서 구입 한 LivMn2-yAly(M-1/의 분발을 그대로 사용하여 동안한 방법으로 충방신 특성을 명기하여 본 실시에 와 비교하였다. [먼저, Bellcore로보터 구입한 LixMn2-vAlyO4-步2의 분말을 Al isopropoxide뤗말과 ethanol 鮭 100℃성도의 온드에서 약 30분간 reflux시켜 제조한 5wt%용도의 Al isopropoxide 용액즱 제조하여 사용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험성 조건에서 분밀의 부피와 링워 부피의 AI 30 번 자조시크 후 (getTibel) 다 모르는 모면 모르는 모르는 하는데 이 하는데 할 마양 마양이 prizeriosi OCM서 10시간 건조공기 분위기에서 열차리를 실시하여 표면 결정구소 및 형성을 변화시킨 분<u>만을 제</u> 조하였다. 이렇게 열처리한 분양에 대하여 SEM으로 형상을 관찰하였고, XND로 결정구조물 분석하였다. 이 용실을 이용 닷전제로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-1300(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 배를 사용, tape costing하여 전국 극판으로 제조한 후 나 등속을 대극으로 사용하여 coin type의 half · - 대용 구성한 후 성은(25℃)과 고문(50℃)의 두가지 조건에서 충방전 평기를 실시하여 본 발명에서 합성 한 전국 활물실의 특성(용량, 수명)될 평가하였다. ♣3V~3.0V사01에서 0.1C←0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C, ICHIC(100회)의 조간으로 전유령을 변화시키며 평가하였다. /

(실시예 2)

화경친화성이 우수하고 비교적 가격이 처럼하여 주후 나 이치전지 대형전지 없야의 압국 활물질로 사용 가능성이 유망한 FiMnyO, 전국물질의 방전용량(discharge capacity)항상과, 고룡소건(High Chrate) 및 장수명의 특성은 향상, 특히 고온 조건에서의 특성을 황상시킬 목적으로 다음과 건은 방법으로 Li 이차전시용 전국문장을 방법으로 합성하였다. 비교에 1에서 언급하겠지만 비교에에는 Belicore에서 구입 한 LixMri2-yAlyO4-ォッ의 분일을 그대로 사용하여 동일한 방법으로 충빙전 특성을 평기하여 본 실시예 와 비교하였다. 먼저, Bellcore로부터 구입한 LixMn2-yAlyO4-#z의 분말은 Al isopropoxide분말과 ethanol 날 100 7정도의 온도에서 약 30분건 reflux시켜 제조한 5wt%동도의 Al isopropoxide 용액을 제준하여 시용하여 수분의 양이 control되는 dry room 내 또는 실험실 조건에서 분잁의 부띠의 R일 부띠의 AI isopropoxide 중액을 청가하여 TixMn2-yAlvO4-步z의 분말의 표면은 모두 적신(wolting) 후 건조시켜 <u>90</u> O'C에서 10시간 건조공기 분위기에서 열처리를 실시하여 표면 결정구조 및 임성은 변화시킨 분및을 세 조하였다. 이렇게 열처리한 분말에 대하여 SHM으로 형상을 관찰하였고, 제이된 검성구조를 분석하였다. 이 불질을 이용 도전체로 Super P(4wt%)를 사용하고 binder로 KF-13(X)(4wt%)을 사용하였으며, NMP 용 매팅 사용, tape casting하여 전국 국판으로 제조한 후 [눈금속을 대국으로 사용하여 coin type의 half re에뷰 구성한 후 성본(25˚C)과 고온(50˚C)의 두가지 조건에서 충방전 평가를 실시하여 본 발명에서 합성 한 점국 활물질의 특성(용량, 수병)을 평가하였다. 4.3V~3.0V사이에서 0.1C→0.1C, 0.2C→0.2C, 0.5C→0.5 C. IC+1C(1(X)회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 평가하였다

삼성전관(주)

소유권자: 기습기획팀장 검흥진호이사 은 명 자: 지택재산그 이윤규그룹장

AH

사용자: 전시원

대외비(보존기간:영구)

(미백에 1)

다음과 권을 방법으로 신기회학적 특성과 물리화학적 특성 변화를 축성하여 실시예와 비교하여 보였다. Bellcore의 LixAn2 yAlyO4 オノ로발을 사용하였으며 당M으로 협성될 결정하였고, XdD로 결정구조흡분석하였다. 이 물심을 이용 도선체로 Super P을 사용하고 binder로 N (130%) 시용하였으며, NMP 용매를 사용, tape casting하여 전국 그판으로 제조한 후 나 금속을 대극으로 사용하여 coin cultype의 신지를 구성한 후 상은(25℃)과 고은(50℃)의 도기자 조건에서 실시예와 동일 조건으로 신기화학자 특성을 평가하였다.

5.발명· 보안의 요과

(법업에 의하여 발생한 복유의 효과를 행목별로 구체적으로 기재하되, 실업시 또는 경업치기 있으면 본 발명에서 철정한 분발과 Bellcore문답의 구조적인 차이점을 그런으로 나타내면 도 1과 같이 간단히 나타낼 수 있으며, 이러한 격파는 발명자의 선행독하 결과를 citation하면 충분히 예속 기능할 것으로 판단된다. 즉 'c 1에서 모든 바업 같이 Bellcore 분일에서의 surface의 취외각에 이러한 Min - O 구조로 되어 있어 Min 이 전해백과 contact를 하여 고온에서의 전기화학적 총병선 평기시 Min 의 전해액에 대한 용출현장으로 수명 특성이 단빠지는 것으로 생각되다 본 특허에서 합장한 Al - F 분일은 Bellcore의 LixMn2-yAlyO4-xix 분발이 갖는 다성을 모두 만족시키면서 미세구소를 살펴보면, 분발 최외가을 약 10mm에서 100mm두께의 Al203 layer가 균용하게 둘러싸고(신축원된 LiCoO2, LiNit-xCoxO2의 표면처리 특허 환조) 있어 Min 과 전해액과의 contact를 얻을 수 있어 전해액에 대한 Min의 용출 현장은 최대한 극복할 수 있어 고온에서 Min의 전해액에 대한 용출 현장으로 인한 수병 설회 복장을 구복할 수 있었다. 고온에서의 추가 총방전 특성은 의 19성도 떨어지는 특성을 나타내다 coin cell 50eyele 후의 수병 복장은 확이상 (50eyele 후병 실험이 끊나면 đạtạ를 다시 version-up하여 무대겠습)환상되는 것으로 보이 Al-alkoxide공액에 의한 표면처리의 효과는 Min의 전해액에 대한 용출의 도제심을 취소한 시킬 수 있는 어두를 함상하면 이용할 것으로 기대되는 대원전지에서 그 기대효과는 상당히 를 것으로 기대된는

6.claims

- 1. LixMnQ2, LixMn1-yMyQ2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), ALixMn LyMyQ2*zF2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속), FixMnTzyMyQ2* 2S2(M= AI, Co, Cr, Mg, Fe, La 중 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3V급 Li-이차진시에 사용되는 Mn의營복합금속산화를 또는 chalcogenide화함불과 tixMn2Q4, LixMn2-yMyQ4(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg, La중 적어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyQ4-xH2(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), AlixMn2-yMyQ4-zSz*(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속), LixMn2-yMyQ4-zSz*(M=AI,Co,Cr,Fe,Mg,La증 적어도 하나 이상의 금속)등과 같은 3Dind구조를 갖는 Mn의 복합금속산화털 또는 chalcogenide 회원통로서 소형 또는 내형 EV용 Li-이차전지용 양극 활물질고 사용되는 모발의 표면처리 한 새로운 Li-이치전지용 양극 활물질(Xgy)조는 100대로 하의조소실(대로+하였으면 *한)
- 2. 표면처리 방법으로는 금속-alkoxide용핵을 이용한 방법
- 3. 금속-alkoxide용액으로는 Si-alkoxide, Mg-alkoxoide, Ti-alkoxide, Al-alkoxide용액을 사용, 그 중 가장 석합한 것은 Al-alkoxide용액
- 4. 금속-alkoxidc용액의 동도는 금속의 동도가 1wt%~50wt%
- 5 표면지리 후 열처리 온도는 공기 또는 산소분위기에서 200で~1000で、 V 시간은 1시간~20시간
- 6. 표면처리된 금속산화물의 두께는 1nm~100nm
- 7. 표면처리된 급속신화물에서 급속의 양은 0. %∼10% ▽

삼성전관(주)

4/5

소유권자 : 기술기회팀장 김홍전호이사 은 명 자 : 지적재산그룹 이문규그룹장

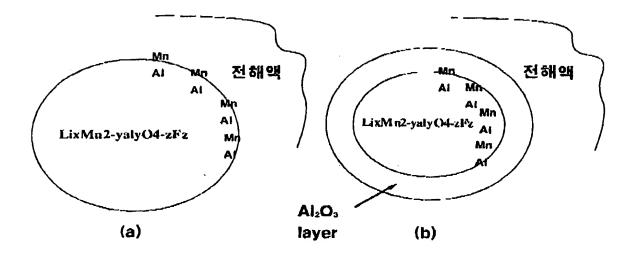
PAGE: 07

12-18 10:55 FRI FROM:

AH

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)



제 1도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 미세구조에 대한 간단한 개념도 (a) Bellcore 분말 (b) Al 표면처리 후 300℃열처리 분말

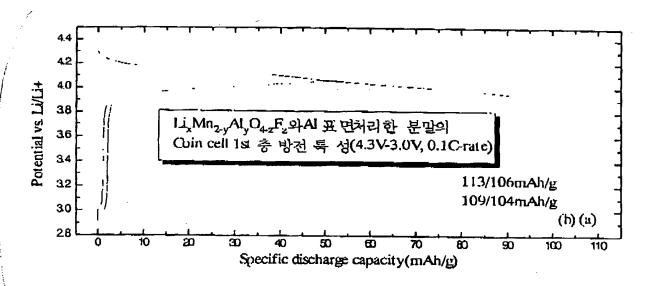


Fig. Fillione LixMn2-yAlyO4-xF4 분열화 이 분열의 35년을 Al-alkmake 당한 이 등 350이지 얼굴한 분열을 이용한 coincell la cycle 중 당면 독 상 당한 (a) Pulcare LixMn2-yAlyO4-xF2 (b)(a) 문발에서-alkman4-당한 이 5표 당한 한 350의당

제 2도 Belicore 분말과 Al-또면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin cell 1st 충방전 특성(4.3V-3.0V, 0.1C-r t)

삼성전관(주)

소유권자 : 기순기획임장 김용진호 1사 운 명 자 : 지적재산그룹 이문규고 1장

PAGE: 08

M

사용자: 전사원

대외비(보존기간:영구)

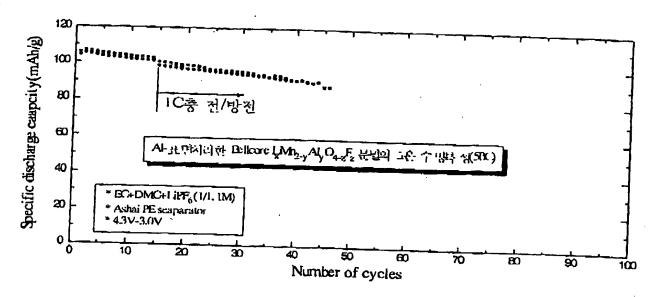


Fig. Helloof: Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-y}F₂ 분별와이 분멸의 표면을 Al-alkoride 용액으로 시리한 후 390에서 인치리한 분별의 표면(30C)에서의 coincell 수명 : 성 (a) Mate: Notreatment (b) red: Al 표면처리 후 30C(처리

제 3도 Bellcore 분말과 Al-표면처리한 분말의 고운(50℃)에서의 coin cell 충방전 수명 특성(4.3V-3.0V)

9/18

INVENTION REPORT

Date: 1998-12-20

2. Title of the related project: development of Li-secondary battery								
Inventor' name	Position/Number	Certificate of residence	Address					
Kweon Ho-Jin	Technology) Energy lab 9712564	640516-1047719	Cheonan Seongseong dong San 24					
Kim Geun Bae	Technology) Energy lab 9405949	610414-1093716	Cheonan Seongseong dong San 24					
Park Dong Gon	Professor	600302-1047517	Sookmyung Women's University Chemistry					
Noh Hyung Gon	Technology) Energy lab 9535673	660627-1000617	Cheonan Seongseong dong San 24					

Application of the invention or Utility

1. Title of the invention or utility

The present invention improves long cycle life characteristics, especially high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y with a solution of metal alkoxide, the LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y being used as a positive active material for a Lisecondary battery.

2. The detailed description of the invention or utility

A Li-secondary battery uses Li-metal or carbonaceous materials as a negative active material, and chalcogenide compounds as a positive active material. Recently, carbonaceous material is extensively used instead of the metallic lithium due to problems of high reactivity toward electrolyte and dendrite formation of the lithium metal. The positive active material includes composite metal oxides such as LiCoO₂, LiMnO₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, and LiMnO₂. Manganese-based materials such as LiMn₂O₄ or LiMnO₂ are the easiest to prepare, are less expensive than the other materials, and have environmentally friendly characteristics, but they have a low capacity. LiCoO2 is widely used as it has a good electrical conductivity and high battery voltage and manufactured by Sony, but is very expensive. inexpensive and has a high charge capacity, but is difficult to produce it. In particular, LiMn₂O₄ is the positive active material of choice for rechargeable lithium battery because of their stability of battery system, and environmentally friendly characteristics even though it has lower discharge capacity than other materials. However, the manganese-based compound has shortcoming in that Mn⁺ ion readily elutes to the electrolyte at high temperatures, thereby reducing cycle life. The present invention uses Ll_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z having high capacity, long cycle life characteristics at high temperatures, which is disclosed in U.S. Patent No. 5,759,720 and 5,674,645 by Bell Communications Research, Inc (abbreviated: Bellcore) The present invention is to improve high-temperatures cycle life characteristics in order to use the compound in electric vehicle and produces a metal alkoxide coated LixMn2-vAlvO4-zF2 having improved high-temperature cycle life characteristics by surface-treating LixMn2-yAlyO4-_zF_z with a solution of metal alkoxide.

3. Related arts

Generally, composite metal oxides such as active materials are synthesized by a solid process. Matsushita employs two-step continuous sintering process in which LiOH, Ni oxide and Co oxide are react at 400 to 580°C to prepare intermediate oxide (1st step), and the resulting material is heat-treated at 600 to 780°C (2nd step) to

3-4-23:16:29

7 11/ 18

prepare a crystalline material. LiMn₂O₄ is prepared using LiOH and MnO₂ by the above process. As described above, the conventional process has shortcomings such as the complication process and a need for various equipment and process. In addition, the reaction temperature is high, and the resulting material has a larger particle size so that it is difficult to control physical properties such as morphology of the particle surface characteristics (surface area, pore size etc.), which is an important factor for determining battery performances. Thus, it is required to develop new procedure which is capable of controlling surface characteristics of the product. It is considered that LiMn₂O₄ can be useful for a power source of electric vehicle when the shortcomings such as elution of LiMn₂O₄ can be solved. Recently, in order to solve such shortcomings, active material with equivalent of more than 1 Li is prepared, or a part of oxygen is substituted with F in a spinel structure LiMn₂O₄.

12/ 18

4. Detailed description of the invention or utility

(Example 1)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of LiMn₂O₄ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F₂ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100℃ for 30 minutes. Li_xMn₂. "Al_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-isopropoxide solution at an Identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 300 °C for about 10 hours under a dry air atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25 $^{\circ}$ C) and high temperature (50 $^{\circ}$ C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100 cycles).

(Example 2)

In order to improve discharge characteristics and cycle life characteristics at high rate and high temperatures of $LiMn_2O_4$ which is candidates for power sources of electric vehicle because of their low cost and environmentally friendly characteristics, a positive active material for a rechargeable lithium battery was prepared by the following procedure. Comparative Example 1 uses $Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z$ powder available from Bellcore to measure charge and discharge characteristics. The measured results of Comparative Example 1 are compared with those of Example 1.

An Al-isopropoxide solution having a 5 wt% concentration was prepared by refluxing an Al-isopropoxide powder in ethanol at about 100 ℃ for 30 minutes. Li_xMn₂₋

13/ 18

_vAl_vO_{4-z}F_z powder available from Bellcore was mixed with the Al-Isopropoxide solution at an identical volume ratio in a moisture free dry room such that an overall surface of the powder became sufficiently wet by the solution, and be dried in the same room. Thereafter, the mixture was heat-treated at about 900 ℃ for about 10 hours under a dry alr atmosphere to thereby prepare a metallic oxide-coated active material with modified surface structure and morphology. The morphology of the active material was identified by SEM, and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolidone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is cast into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C). The capacity and cycle life characteristics were measured between 4.3 V and 2.75 V by varying currents such as 0.1C \leftrightarrow 0.1 C, 0.2C \leftrightarrow 0.2 C, 0.5C \leftrightarrow 0.5 C, and 1C \leftrightarrow 1 C (total 100

14/ 18

Comparative Example 1

The electrochemical and chemical properties were measured by the following method and the result was compared with that of Example. As a positive active material, Li_xMn_{2-y}Al_yO_{1-z}F_z was used. The morphology of the activ mat rial was identified by SEM and the crystal structure was analyzed by XRD. The active material was mixed with Super P carbon for a conductive agent (4 wt%), KF-1300 polyvinylidene fluoride for a binder (4 wt%) and N-methylpyrrolldone for a solvent to prepare an active material slurry. The slurry is casted into a tape shape to prepare a positive electrode. The positive electrode is then assembled with a lithium metal as a counter electrode to thereby fabricate a coin-type half cell. The cell was charged and discharged at room temperature (25°C) and high temperature (50°C), and the capacity and cycle life characteristics were measured at the same condition as with Example.

5. Effect of the invention or utility

The structure of the active materials according to the present invention and Bellcore are shown in FIG. 1. The result is expected from this inventor's report. As

Mn - 0

shown in FIG. 1, the active material of Bellcore has a $^{A1-F}$ structure on a surface so that Mn directly contacts with an electrolyte, thereby eluting Mn into the electrolyte at high temperature cycling which results in the deterioration of cycle life characteristics. On the other hand, the active material according to the present invention has good inherent characteristics of $\text{Li}_x \text{Mn}_{2\text{-y}} \text{Al}_y \text{O}_{4\text{-z}} \text{F}_z$ of Bellcore and an $\text{Al}_2 \text{O}_3$ layer with a thickness of about 10 nm to 100nm on a surface (see. the previously filed application regarding LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1\text{-x}} \text{Co}_x \text{O}_2$) which prevents the contact between Mn and the electrolyte, thereby inhibiting elution of Mn and preventing the deterioration of cycle life characteristics. The initial charge and discharge characteristic at high-temperature is found to be decreased about 1 % rather than Bellcore. However, the cycle life characteristic after 50 cycles is found to be increased by % or more (when the cycle life test after 50 cycles is completed, the data will be added). Thus, it is expected that the surface-treatment by Al-alkoxide solution can be prevented from the elution of Mn, and the active material of the present invention will be useful for power sources of electric vehicle.

6. Claims

New positive active material for a rechargeable lithium battery comprising:
 Mn-included composite metal oxide or a chalcogenide compound for 3V-grade such as LixMnO2, LixMn1-yMyO2 (M=at least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. and Le) LixMn1-th-02, Fo. (At least one metal selected from the group consisting one metal selected from the group consisting of ALCO, Cr. Mg. Fo. (At least one metal selected from the group consisting one metal sele

consisting of Al, CO, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zFz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe and La), LixMn1-yMyO2-zSz

15/ 18

(M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), Li; or

Mn-included composite metal oxide or a chalcogenid compound with a spinel structure, such as LixMn2O4, LixMn2-yMyO4 (M= at least on metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg and La), LixMn2-yMyO4-zFz (M = at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La), LixMn2-yMyO4-zSz (M= at least one metal selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Mg, Fe, or La),

(x, y and z have the same meanings with Bellcore),

wherein the metal oxide or compound is surface-treated and is useful in small industrials or huge industrials such as electric vehicle.

- 2. The surface-treatment is performed by using a metal-alkoxide solution.
- 3. The metal-alkoxide solution includes a Si-alkoxide solution, a Mg-alkoxide solution, a Ti-alkoxide solution, an Al-alkoxide solution, and preferably an Al-alkoxide solution.
 - 4. The metal-alkoxide solution has a concentration of 1wt% to 50wt%.
- 5. After the surface-treatment, a heat-treating is performed at 200 to 1000℃ for 1 to 20 hours under air or oxygen atmosphere.
- 6. The metal oxide has a thickness of 1nm to 100nm after the surface-treatment.
 - 7. The content of the metal is 0. % to 10% in the metal oxide.

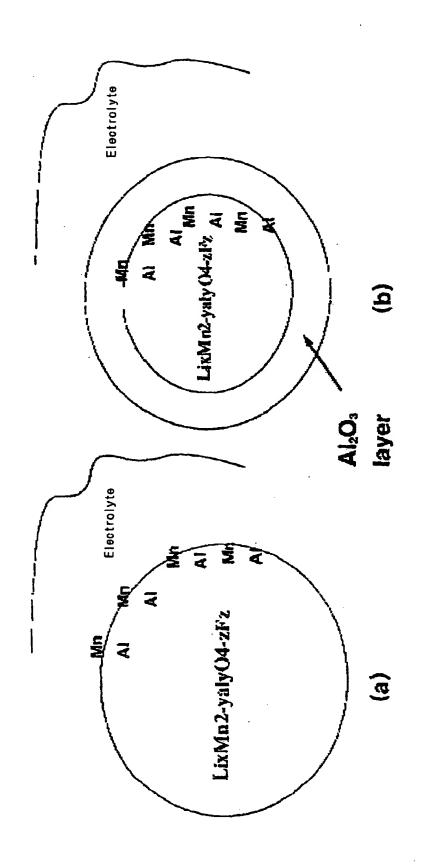


FIG. 1 is drawings showing the structure of positive active materials according to Bellcore and the present invention. (a) Active material according to Bellcore (b) Active material prepared by surface-treating with AI and heat-treating at 300 C

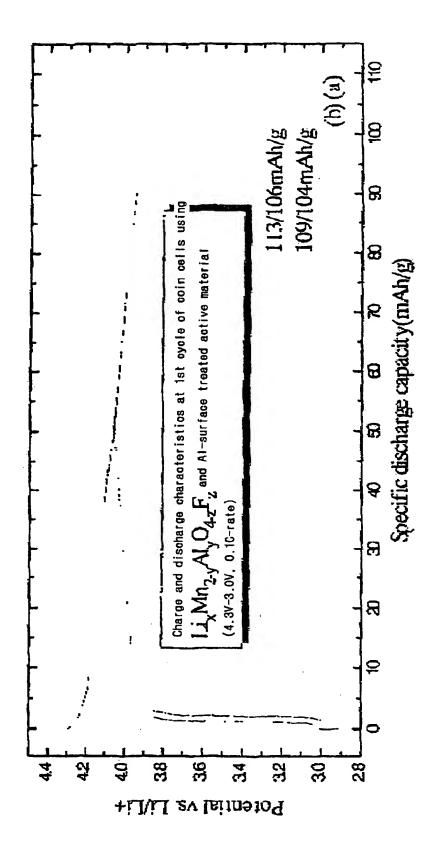


FIG. 2: Charge and discharge characteristics at 1st cycle of coin cells using active material according to Belicore and Al-surface treated active material at high-temperature (50 $\ensuremath{\mathbb{C}}$) (4.3-3.0V, 0.1C-rate)

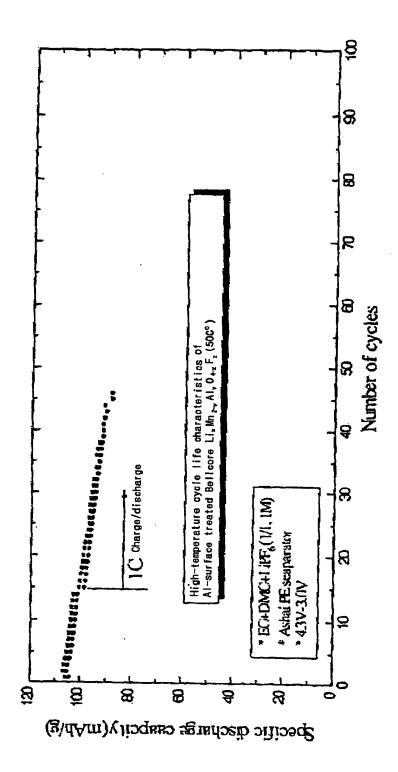


FIG. 3: High-temperature (50 \circ) cycle life characteristics of Bellcore and Al-surface treated active material